

PCT/JP2004/007719

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-204023
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-204023]

出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 29 JUL 2004

WIPO

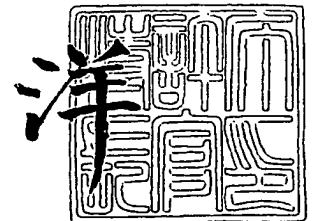
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 0SK-5102

【提出日】 平成15年 7月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 79/08

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

 【氏名】 山中 俊夫

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

 【氏名】 岡田 好史

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100080034

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 原 謙三

 【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003229

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0117952

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリイミド系樹脂および (B) ホスファゼン化合物を少なくとも含む感光性樹脂組成物であって、

上記 (A) ポリイミド系樹脂として、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂を含むとともに、

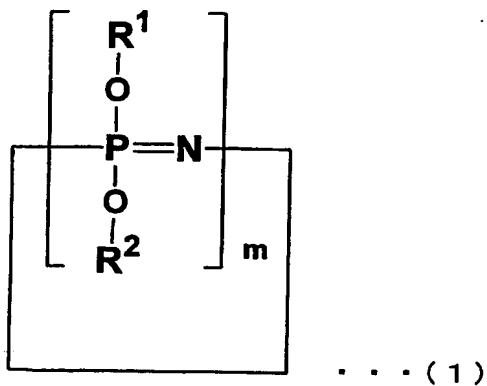
上記 (B) ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する (B-1) フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも 1 つ有する (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物を含んでおり、

さらに、(C) (メタ) アクリル系化合物を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式 (1)

【化 1】



(ただし、式中 m は 3 ～ 30 の整数を示し、R¹ および R² はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1 分子中に少なくとも 1 個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

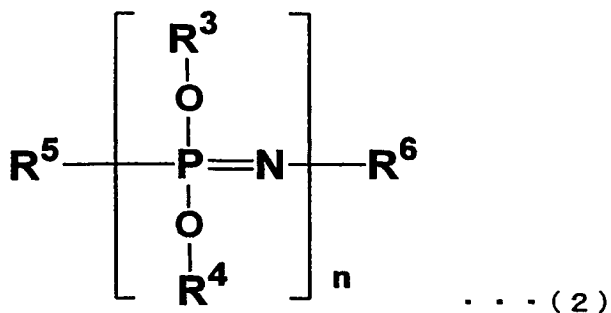
で表される (B-1 1) 環状フェノキシホスファゼン化合物を含むことを特徴と

する請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式 (2)

【化 2】



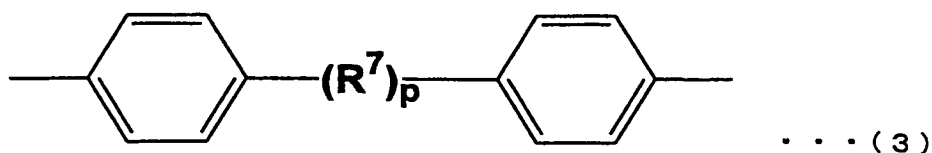
(ただし、式中 n は 3 ~ 10000 の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1 分子中に少なくとも 1 個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ 、または $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ を示し、 R^6 は $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

で表される (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

上記 (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式 (3)

【化 3】



(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、

p は 0 または 1 を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記 (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物は、

上記フェノキシホスファゼン化合物として (B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、

上記フェニレン系架橋基が、上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として 50～99.9% の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも 1 つ有する (B-21) フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上の不飽和二重結合を有することを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

上記 (B) ホスファゼン化合物は、上記 (A) ポリイミド系樹脂および (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量 100 重量部に対し、1～100 重量部の範囲内で含まれることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

上記請求項 1 ないし 7 のいずれかの 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成

されてなる感光性樹脂フィルム。

【請求項 9】

現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、

スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっていることを特徴とする請求項8に記載の感光性樹脂フィルム。

【請求項 10】

パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして用いられることを特徴とする請求項8または9に記載の感光性樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、さらに製造工程の簡略化が可能な感光性樹脂組成物およびその利用に関する。特に、フェノール性水酸基を有するホスファゼン系難燃剤を用いた、硬化後の樹脂フィルムの難燃性に優れる感光性樹脂組成物およびその利用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の高機能化、小型化、軽量化に伴い、これら電子機器に用いられる電子部品に対しても、さらなる小型化、軽薄化が要求されている。そのため、プリント配線板上での半導体素子等の高密度実装や、配線の微細化、プリント配線板の多層化等を行うことにより、電子部品の小型化や軽量化、高機能化や高性能化を図っている。また、配線の微細化に対応するためには、配線を保護するためにより高い電気絶縁性を有する絶縁材料を必要としている。

【0003】

ところで、上記プリント配線板を作製する際には、種々の用途で感光性材料が用いられる。すなわち、プリント配線板の基板上へのパターン化された回路（パターン回路）の形成や、プリント配線板表面やパターン回路を保護するための保

護層の形成、多層プリント配線板の層間絶縁層の形成等に、感光性材料が使用されている。このような用途に用いられる感光性材料としては、液状の感光性材料や、フィルム状の感光性材料がある。このうち、フィルム状の感光性材料は、液状の感光性材料に比べて、膜厚の均一性や作業性に優れているといった利点を備えている。そのため、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、上記保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、上記層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、その用途に応じて、種々のフィルム状感光性材料が用いられている。

【0004】

上記感光性カバーレイフィルムや感光性ドライフィルムレジスト（以下、両者を感光性ドライフィルムレジストと総称する）としては、現在アクリル系やエポキシ系の感光性ドライフィルムレジストが上市されているのみであり、硬化後のフィルムの耐熱性、耐薬品性、耐屈曲性および難燃性に劣るという問題がある。このうち難燃性の改良に関しては、臭素系難燃剤を含む感光性樹脂組成物を硬化して作製された感光性ドライフィルムレジストがある（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、上記特許文献1に記載されている感光性ドライフィルムレジストは、臭素系難燃剤を含んでおり、ハロゲンを含む難燃剤は環境に悪い影響を与える虞がある。このため、臭素系難燃剤に替えて、非ハロゲン系難燃剤の検討が進められている（例えば、特許文献2、3、4参照）。非ハロゲン系難燃剤としては、窒素系、リン系、無機系化合物などが挙げられる。また、近年、シリコン化合物を添加した樹脂を用いた難燃剤が検討されている（例えば、特許文献5参照）。

【0006】

【特許文献1】

特開 2001-335619（平成13年(2001)年12月4日公開）

【0007】

【特許文献2】

特開 2002-235001 (平成 14 年(2002)年 8 月 23 日公開)

【0008】

【特許文献 3】

特開 2001-19930 (平成 13 年(2001)年 1 月 23 日公開)

【0009】

【特許文献 4】

特開 2001-49090 (平成 13 年(2001)年 2 月 20 日公開)

【0010】

【特許文献 5】

特開 2001-40219 (平成 13 年(2001)年 2 月 13 日公開)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非ハロゲン系難燃剤として窒素系、リン系、無機系化合物を用いた場合、一般に窒素系化合物は樹脂の硬化性への影響があり、リン系化合物は耐湿性低下などの影響があるため、実用が困難な状況である。したがって、電気絶縁性や耐加水分解性などが要求される感光性ドライフィルムレジストに使用できる難燃材料の選択の幅が限られている。

【0012】

また、シリコン化合物を添加した樹脂を難燃剤として使用する場合であっても、難燃効果を発揮できる樹脂の種類が非常に限られている。さらにシリコン化合物を単独で添加した難燃剤は、大きな難燃効果を持つものが極めて少なく、比較的效果が認められたものであっても厳しい難燃基準を満たすためにはシリコン化合物を多量に添加する必要がある。その結果、プラスチックのその他の必要特性に悪影響が生じ、コスト的にも不利であるため実用的ではない。

【0013】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、ハロゲン系難燃剤を用いることなく、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器に

おける電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができる感光性樹脂組成物と、その代表的な利用方法とを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、感光性樹脂組成物の成分として、特定の(A)ポリイミド系樹脂および特定の(B)ホスファゼン化合物と特定の(C)(メタ)アクリル系化合物との組み合わせを選択することで、難燃性とその他の諸物性とのバランスを優れたものとできることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

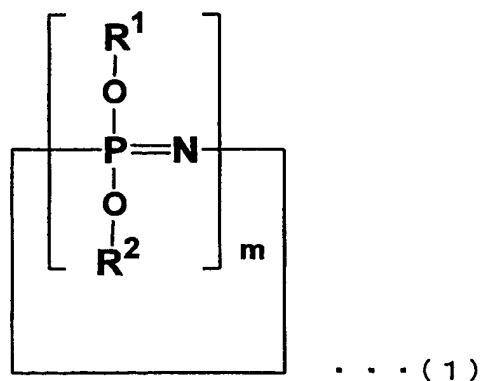
すなわち、本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A)ポリイミド系樹脂および(B)ホスファゼン化合物を少なくとも含む樹脂組成物であって、上記(A)ポリイミド系樹脂として、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す(A-1)可溶性ポリイミド樹脂を含むとともに、上記(B)ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する(B-1)フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該(B-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(B-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を含んでおり、さらに、(C)(メタ)アクリル系化合物を含むことを特徴としている。

【0016】

上記感光性樹脂組成物においては、上記(B-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(1)

【0017】

【化4】



【0018】

(ただし、式中mは3～30の整数を示し、 R^1 および R^2 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

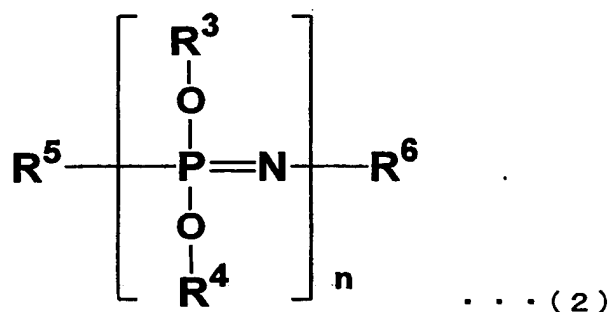
で表される(B-11)環状フェノキシホスファゼン化合物を含むことが好ましい。

【0019】

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記(B-1)フェノキシホスファゼン化合物が、次に示す一般式(2)

【0020】

【化5】



【0021】

(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-N=P(OC_6H_5)_3$ 、 $-N=P(OC_6H_5)_2(O$

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ 、または $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ を示し、 R^6 は $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})$ 、または $-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ を示す。)

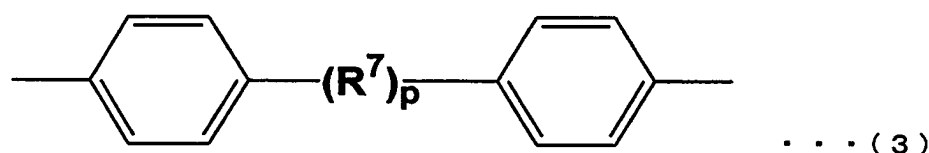
で表される (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物を含むことが好ましい。

【0022】

上記感光性樹脂組成物においては、上記 (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物は、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基または次に示す一般式 (3)

【0023】

【化6】



【0024】

(ただし、式中 R^7 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示し、 p は0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により架橋してなっていることが好ましい。

【0025】

上記架橋フェノキシホスファゼン化合物においては、上記フェノキシホスファゼン化合物として (B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、上記フェニレン系架橋基が、上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニ

ル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(B-21)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることがより好ましい。

【0026】

上記感光性樹脂組成物においては、上記(A-1)可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を有することが好ましい。

【0027】

また、上記感光性樹脂組成物においては、上記(B)ホスファゼン化合物は、上記(A)ポリイミド系樹脂および(C)(メタ)アクリル系化合物の総重量100重量部に対し、1～100重量部の範囲内で含まれることが好ましい。

【0028】

本発明に係る感光性樹脂組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。上記感光性樹脂フィルムは、現像液として、40℃、1重量%の水酸化ナトリウムを用いるとともに、現像手段としてスプレー現像機を用いた場合に、スプレー圧0.85MPaの条件下での溶解時間が、180秒以下となっていることが好ましい。また、この感光性樹脂フィルムは、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして用いることができる。

【0029】

上記のように、本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A-1)可溶性ポリイミド樹脂と(B-1)フェノキシホスファゼン化合物または(B-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を少なくとも含むとともに、(C)(メタ)アクリル系化合物を含む構成である。

【0030】

それゆえ上記構成のホスファゼン化合物および該ホスファゼン化合物を含有する感光性樹脂組成物は、感光性・耐熱性・誘電特性・難燃性に優れるだけでなく

、従来の熱可塑性ポリイミド樹脂系の接着材料よりも低温で接着することが可能となるため、加工性にも優れる。しかも、特定のポリイミド樹脂を用いているため、従来のポリイミド／エポキシ樹脂混合系接着剤に比べて、加工性、耐熱性、誘電特性等といった諸特性のバランスが優れたものとなっている。さらに、本発明に係る感光性樹脂組成物は、塩基性水溶液での現像性に優れている。したがって、本発明に係る感光性樹脂組成物は、従来と比較して低温での接着が可能で加工性・取扱性に優れる上に、優れた感光性・耐熱性・誘電特性・難燃性を発揮することが可能になる。

【0031】

その結果、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができる。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を感光性樹脂フィルムとした場合、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジストとして好適に用いることができる。

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A) ポリイミド系樹脂および (B) ホスファゼン化合物を少なくとも含み、さらに、(C) (メタ) アクリル系化合物を含むものである。このうち、(A) ポリイミド系樹脂として、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂が用いられ、(B) ホスファゼン化合物として、フェノール性水酸基を有する (B-1) フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物が用いられる。

【0034】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、カルボキシル基および／または水酸基を有

する (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂を用いる。これにより、感光性樹脂組成物を硬化させた硬化樹脂 (例えば感光性樹脂フィルム) に、耐熱性、耐屈曲性、優れた機械特性、電気絶縁性、耐薬品性を付与することができる。特に (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂が、カルボキシル基および／または水酸基を含有しているため、感光性樹脂組成物の水系現像が可能となる。また、必要に応じて (D) その他の成分が含有されていても良い。その他の成分として、例えば、感光性樹脂組成物に接着性、難燃性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分を含有することができる。なお、本発明に係る感光性樹脂フィルムは、本発明に係る感光性樹脂組成物を用いて形成されてなるものである。以下、各成分について詳細に説明する。

【0035】

〔(A) ポリイミド系樹脂〕

本発明に係るポリイミド系樹脂としては、上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂が少なくとも用いられる。本発明でいう (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂とは、側鎖にカルボキシル基および／または水酸基を有しているとともに、有機溶媒に可溶性を示すものを指し、「可溶性ポリイミド樹脂」という用語は、このようなポリイミド樹脂を説明するための便宜上の呼称である。

【0036】

上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂としては、上記定義のポリイミド樹脂であれば特に限定されるものではないが、好ましくは、脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、または、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物成分、のうち少なくとも一種から選ばれる有機溶媒溶解性付与成分を含む構造を有している。

【0037】

<(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂>

上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂における「可溶性」とは、上述したように、有機溶媒に可溶性を示すことを指すが、より具体的には、本発明においては有機溶媒 100 g に対して、20℃で 1.0 g 以上の溶解性を示すものをいう。本発明の (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂は、有機溶媒 100 g に対して、20

℃で1.0 g以上の溶解性を示すものであればよいが、20℃で5.0 g以上の溶解性を示すものであればより望ましく、20℃で10 g以上の溶解性を示すものであれば更に望ましい。有機溶媒100 gに対する20℃での溶解性が1 g未満であると、感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂フィルムを形成する場合に、感光性樹脂フィルムを所望する厚みにて形成することが困難になる傾向がある。上記有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

【0038】

上記(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、5000～200000であることが好ましく、10000～100000であることがより好ましい。重量平均分子量が5000未満であると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性樹脂フィルムにベタツキが生じやすく、さらに硬化後の感光性樹脂フィルムの耐屈曲性に劣るという傾向がある。一方、重量平均分子量が200000より大きいと(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の溶液の粘度が高くなりすぎるため、取扱いが難しくなる傾向があり、また作成された感光性樹脂フィルムの現像性が低下するという傾向がある。なお、重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、例えば、東ソー社製、商品番号HLC8220GPCにより測定することが可能である。

【0039】

上記(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の水酸基としては、フェノール性水酸基が好ましい。また、(A-1)可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基および／または水酸基1個あたりの重量平均分子量(以下、酸当量という)は、7000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、3000以下であることが最も好ましい。上記酸当量が7000を超えると、本発明の感光性樹脂組成物を用いて作成された感光性樹脂フィルムの水系現像が困難になる傾向がある。なお、上記(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は、該(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の組成より計算して求めることが可能である。

【0040】

また、後述するように、本発明の（A-1）可溶性ポリイミド樹脂は、アクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を側鎖に有する（A-1）可溶性ポリイミド樹脂であることが好ましい。側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基のような感光性基を有することにより、感光性樹脂組成物を露光する際に、露光部の硬化性を向上させることが出来る。

【0041】

ここで、（A）ポリイミド系樹脂は、後述するように、一般に、次の製造方法により製造される。まず、原料となるモノマー成分として、酸二無水物成分とジアミン成分とを用い、これらモノマー成分を反応させてポリアミド酸（ポリアミック酸）を重合する。そして、これをイミド化することによりポリイミド系樹脂を得る。

【0042】

上記（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の具体的な構成は特に限定されるものではないが、本発明では、上記モノマー成分として、後述する特定構造の酸二無水物、ジアミンを用いることにより、本発明に係る感光性樹脂組成物により好適な（A-1）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。なお、この（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の製造方法については後述する。

【0043】

<酸二無水物成分>

本発明において好適に用いられる（A-1）可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、酸二無水物成分として、カルボキシル基を有するカルボン酸二無水物であれば特に限定されるものではない。また、感光性樹脂組成物の耐熱性を向上させる点から、芳香環を1～4個有するカルボン酸二無水物または脂環式のカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。また、有機溶媒への溶解性を向上させる点から、芳香環を2個以上有するカルボン酸二無水物を少なくとも一部として用いることが好ましく、芳香環を4個以上有するカルボン酸二無水物を少なくとも一部として用いることがより好ましい。

【0044】

上記の酸二無水物成分としては、具体的な化合物を例示すると、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されるものではない。上記酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0045】

上記酸二無水物のうち、2, 2'-ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物等の芳香環を2個以上有するカルボン酸二無水物を一部用いることがより好ましい。これらの各化合物は合成が容易であり、また、得られる（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の有機溶媒に対する溶解性を優れたものとすることができる。

【0046】

<ジアミン成分>

本発明において好適に用いられる（A-1）可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、ジアミン成分としては特に限定されるものではないが、水系現像性の点から、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有するジア

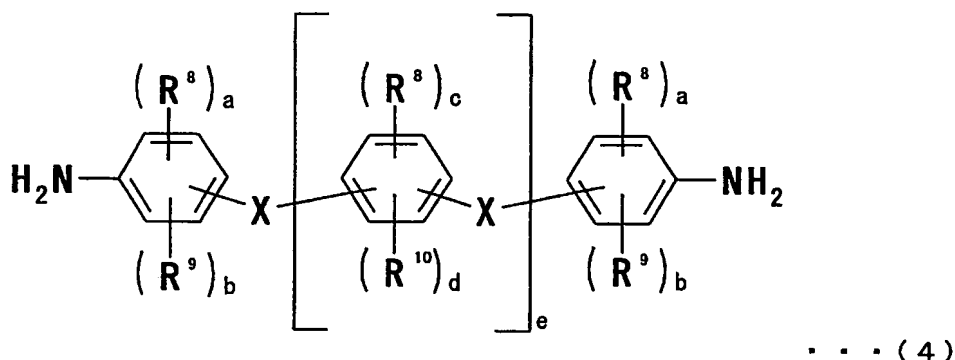
ミン（説明の便宜上、ヒドロキシジアミンと称する）を原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。また、耐熱性や耐薬品性の点から、1分子中に1つ以上の芳香環を有する芳香族系ジアミンを原料の少なくとも一部として用いることが好ましい。したがって、特に、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有する芳香族系ジアミン（説明の便宜上、ヒドロキシ芳香族系ジアミンと称する）を原料の一部として用いれば、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂フィルムに、耐熱性と水系現像性を付与することができる点から、より好ましい。

【0047】

ヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、1分子中に1つ以上のカルボキシル基および／または水酸基を有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、特に、次に示す一般式（4）

【0048】

【化7】



【0049】

（ただし、式中 R^8 は水酸基またはカルボキシル基であり、 R^9 および R^{10} は、各々同一であっても異なってもよいが、水素原子、炭素数1～9のアルキル基、炭素数2～10のアルコキシ基、または $COOR^{11}$ （ R^{11} は炭素数1～9のアルキル基を示す）であり、 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)(C_2H_5)-$ 、または $C(CF_3)_2-$ であり、 a および b は、各々 $a+b=4$ を満たす0以上の整数であり、 c および d は、各々 $c+d=4$ を満たす0以上の整数であり、 e は0～10の整数である。）

で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の原

料の一部として用いることが好ましい。

【0050】

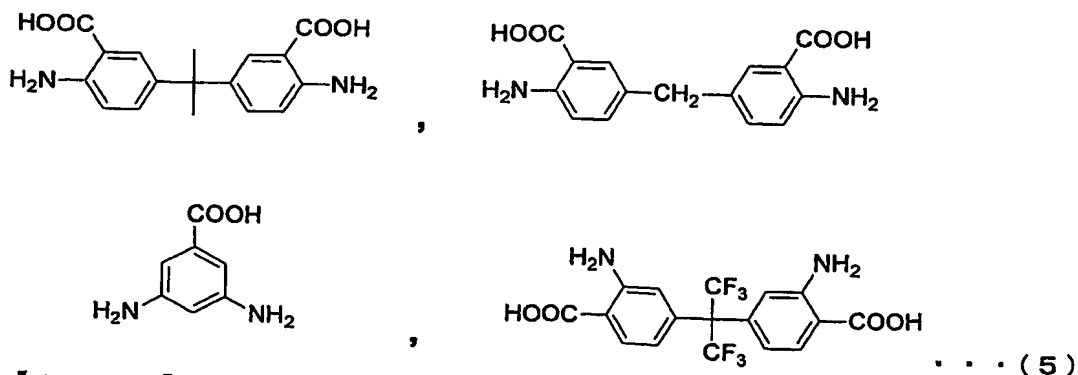
また、ヒドロキシ芳香族系ジアミンのうち、カルボキシル基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、カルボキシル基を含有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、以下のものを例示することができる。例えば 3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物等を挙げることができる。

【0051】

また、特に好ましいカルボキシル基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、以下の一般式群 (5)

【0052】

【化8】



【0053】

で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを挙げることができる。

【0054】

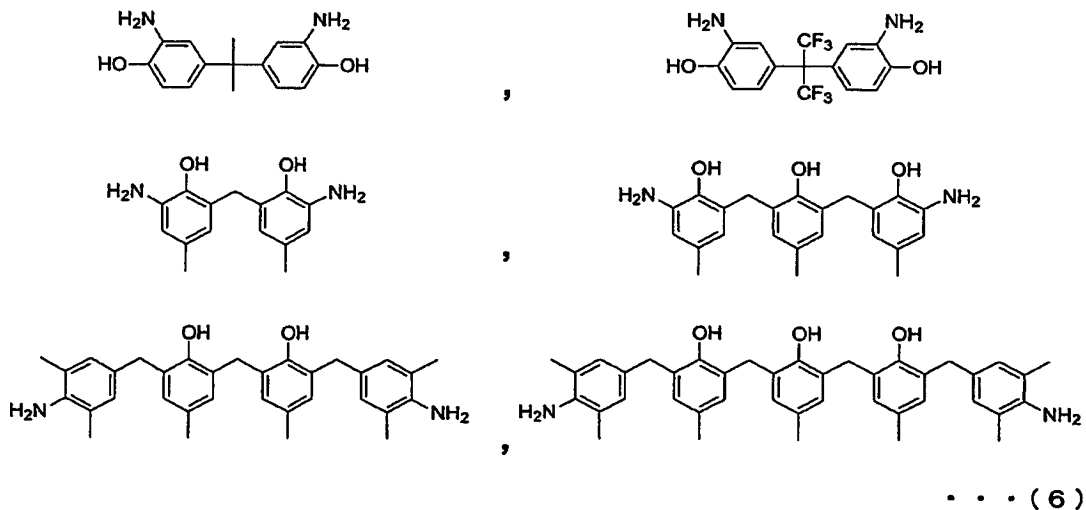
また、ヒドロキシ芳香族系ジアミンのうち、水酸基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、水酸基を含有する芳香族系ジアミンであれば特に限定されないが、以下のものを例示することができる。例えば、2, 2' ジアミノビスフェノールA、2, 2' -ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メタン、2, 6-ジ { (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メチル } -4-メチルフェノール、2, 6-ジ { (2-ヒドロキシ-3-アミノ-5-メチルフェニル) メチル } -4-ヒドロキシ安息香酸プロピル等の化合物を挙げることができる。

【0055】

また、特に好ましい水酸基を有するヒドロキシ芳香族系ジアミンとしては、以下の一般式群 (6)

【0056】

【化9】



【0057】

で表されるヒドロキシ芳香族系ジアミンを挙げることができる。

【0058】

上記のヒドロキシ芳香族系ジアミンは、単独で用いてもよいし2種類以上を適

宜組み合わせ用いてもよい。上記のヒドロキシ芳香族系ジアミンを原料の一部として使用することで、得られる(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の酸当量が低くなり、アルカリ水溶液への現像性を向上させることができる。

【0059】

上記ジアミン以外に他のジアミンを(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の原料の一部として、上記ジアミンと同時に用いてもよい。他のジアミンとしては、例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、シロキサン構造の両末端にアミノ基を含有する反応性シリコーン(以下、シリコンジアミンと称する)、[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタンなどを挙げることができる。特に、感光性樹脂フィルムの弾性率を下げる事が出来るという点からシリコンジアミンを使用することが好ましい。なお、上述した各ジアミンは、単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0060】

<(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の合成>

本発明で用いられる上記(A-1)可溶性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができる。具体的には、原料(モノマー成分)として、酸二無水物成分およびジアミン成分を用い、これらモノマー成分を重縮合させて前駆体であるポリアミド酸(ポリアミック酸)を合成し、これをさらに化学的または熱的に脱水環化(イミド化)させるという二段階の方法である。

【0061】

上記ジアミン成分としては、例えば、アルゴンまたは窒素等の不活性雰囲気中にて上記ジアミンを有機溶媒に溶解させるまたはスラリー状に拡散させたジアミン溶液を用いることができる。また、酸二無水物成分としては、例えば、上記カルボン酸二無水物を有機溶媒に溶解させるまたはスラリー状に拡散させた状態、若しくは固体の状態のものを用いることができる。

【0062】

<ポリアミド酸の合成(製造)方法>

ポリアミド酸の合成(製造)方法は、少なくとも1種のカルボン酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジアミンを含んでなるジアミン

成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。このとき、上記酸二無水物成分とジアミン成分とは実質的に等モルとなるように配合する。したがって、1種類のみのカルボン酸二無水物およびジアミンを用いる場合は、互いに等モルとなるように配合すればよいし、2種以上のカルボン酸二無水物および2種以上のジアミンを用いる場合、酸二無水物成分の全量（複数の酸二無水物の全量）とジアミン成分の全量（複数のジアミンの全量）とを実質的に等モルとなるように配合すればよい。複数のカルボン酸二無水物およびジアミンを用いる場合には、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。

【0063】

上記ポリアミド酸の合成において、各モノマー成分を反応させる方法は特に限定されるものではないが、一般的には、有機溶媒中に、実質的に等モル量の酸二無水物成分およびジアミン成分を溶解させた後、各種反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌する方法が用いられる。この方法により有機溶媒にポリアミド酸が溶解してなる溶液（以下、ポリアミド酸溶液と称する）を得ることができる。

【0064】

上記酸二無水物成分およびジアミン成分を添加する順序としては、例えば、（1）ジアミン成分を有機溶媒に溶解させ、その後、酸二無水物成分を添加する、（2）酸二無水物成分を有機溶媒に溶解させ、その後、ジアミン成分を添加する、（3）有機溶媒中に適量のジアミン成分を加えて溶解させ、続いて、ジアミン成分に対してモル比で過剰となる酸二無水物成分を加え、加えた酸二無水物成分の過剰量に相当する量のジアミン成分を添加する、等の方法を挙げることができるが特に限定されるものではない。なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解した状態だけではなく、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散して、実質的に溶解している状態と同じ状態となる場合を含むものとする。

【0065】

上記ポリアミド酸の合成反応における合成条件は特に限定されるものではなく、上記モノマー成分を重合させることによってポリアミド酸を十分に合成できる条件であればよい。本発明では、合成条件のうち、温度条件、反応時間、使用す

る有機溶媒については、次に示すように規定すると好ましい。

【0066】

まず、上記ポリアミド酸の合成反応における温度条件は、酸二無水物成分とジアミン成分とを重合させることができる温度範囲であれば特に限定されるものではないが、その上限は80℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、30℃以下であることがさらに好ましく、20℃以下であることが特に好ましい。また、その下限は、-20℃以上であることが好ましい。80℃を超える温度の場合には、ポリアミド酸が分解してしまうおそれがあり、-20℃より低い温度の場合には、重合反応の進行が遅くなってしまう。

【0067】

次に、上記ポリアミド酸の合成反応における反応時間は、酸二無水物成分とジアミン成分との重合反応を完了させることができる時間であれば特に限定されるものではないが、その上限は一般的に30時間であれば十分であり、12時間以下であってもよい。一方、その下限は、10分以上であることが好ましく、3時間以上であることがより好ましい。

【0068】

次に、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒は、ポリアミド酸を十分に溶解できる溶媒であれば特に限定されるものではないが、通常は有機極性溶媒が用いられる。さらに、ポリアミド酸を合成する時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする点や、得られる(A-1)可溶性ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする点等から、ポリアミド酸を良好に溶解することができ、かつ、なるべく沸点の低い有機極性溶媒を選択することが好ましい。これによって、(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の製造工程の効率化を図ることが可能となる。

【0069】

ポリアミド酸の合成反応に使用する上記有機極性溶媒としては、具体的には、例えば、N,N-ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N,N-ジメチルアセトアミドやN,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2

ーピロリドン等のピロリドン系溶媒；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒；ヘキサメチルホスファミド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができるが特に限定されるものではない。

【0070】

上記各有機極性溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。さらに、必要に応じて、上記各有機極性溶媒と、キシレンまたはトルエン等の芳香族炭化水素とを組み合わせ用いてもよい。

【0071】

上記合成方法により得られるポリアミド酸溶液の具体的な条件は特に限定されるものではないが、対数粘度については、次に示す範囲内とすることが好ましい。すなわち、ポリアミド酸を0.5 g/N-メチル-2-ピロリドン100 mlの濃度溶液とした場合に、30℃における対数粘度が0.2～4.0（デシリットル/グラム）の範囲内であることが好ましく、0.3～2.0（デシリットル/グラム）の範囲内であることがより好ましい。

【0072】

<ポリアミド酸のイミド化>

本発明で用いられる（A-1）可溶性ポリイミド樹脂は、上記合成方法により得られたポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイミド化の具体的な手法としては、特に限定されるものではないが、例えば、熱的手法または化学的手法により、ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。ここでいう熱的手法とは、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する方法であり、化学的手法とは、脱水剤を用いて脱水する方法である。

【0073】

（1）熱的手法

上記熱的手法は、加熱によってポリアミド酸を脱水閉環する方法であれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、上記ポリアミド酸溶液を加熱処理することによってイミド化反応を進行させ、同時に溶媒を蒸発させる等の方法を挙げることができる。熱的手法としては、例えば、共沸溶媒を用いた共沸法を

挙げることができる。

【0074】

共沸溶媒を用いた共沸法によるイミド化は、ポリアミド酸溶液にトルエン・キシレン等の水と共沸する溶媒を加え、170～200℃に昇温して、ポリアミド酸を脱水閉環することにより生成してくる水を積極的に系外へ除去しながら、1時間～5時間程度反応させることにより行うことができる。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて生成物を沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ったのち、乾燥を行うことによって（A-1）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0075】

また、熱的手法によるイミド化の他の方法として、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム状支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～300℃の範囲内で熱処理を行うことによって（A-1）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0076】

なお、上記の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。

【0077】

（2）化学的手法

上記化学的手法は、例えば、上記ポリアミド酸溶液に、化学量論量以上の脱水剤と触媒とを加えることによって、脱水反応を行う手法を挙げることができる。反応終了後、メタノール等のアルコール溶媒中にて生成物を沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行った後、乾燥を行う。この化学的手法により、（A-1）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0078】

上記脱水剤としては、具体的には、例えば、無水酢酸、無水プロピレン等の脂肪族酸無水物；無水安息香酸等の芳香族酸無水物；N，N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N，N'-ジイソプロピルカルボジイミド等のカルボジイミド

類；等を挙げることができる。また、上記触媒としては、具体的には、例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン等の脂肪族第3級アミン類；ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類；ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソキノリン、イミダゾール等の複素環式第3級アミン類；等を挙げることができる。

【0079】

上記化学的手法の条件は特に限定されるものではないが、反応温度は100℃以下であることが好ましく、反応時間は、約1分～50時間の範囲内であることが好ましい。

【0080】

なお、上記にて得られる(A-1)可溶性ポリイミド樹脂が水酸基を有する場合には、脱水剤として加える酸無水物と水酸基との反応が考えられるため、用いる酸無水物は化学量論的にイミド化に必要な最低限の量にすることが好ましい。

【0081】

(3) 減圧下での加熱処理

熱的手法および化学的手法以外の方法の一つとして、上記減圧下での加熱処理によるイミド化(説明の便宜上、減圧加熱手法と称する)が挙げられる。この減圧加熱手法によっても(A-1)可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。具体的には、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うことができる。減圧加熱手法における処理条件としては、イミド化が実施できる条件であれば特に限定されるものではないが、処理条件のうち、加熱条件および圧力条件は次に示すように規定すると好ましい。

【0082】

まず、加熱条件は、80～400℃の範囲内であればよいが、効率よくイミド化および脱水を行うためには、その下限を100℃以上とすることが好ましく、120℃以上とすることがより好ましい。一方、加熱処理における最高温度(上限)は、得られる(A-1)可溶性ポリイミド樹脂の熱分解温度以下とすることが好ましい。したがって、加熱の上限は、通常、イミド化の完結温度である約1

80～350℃の範囲内に設定されることが好ましい。

【0083】

次に、圧力条件は低圧であればとくに限定されるものではないが、具体的には、0.001～0.9気圧の範囲内であることが好ましく、0.001～0.8気圧の範囲内であることがより好ましく、0.001～0.7気圧の範囲内であることがさらに好ましい。換言すれば、減圧加熱手法における圧力の上限は1気圧未満であればよく、0.9気圧以下が好ましく、0.8気圧以下がより好ましく、0.7気圧以下がさらに好ましい。一方、下限は特に限定されるものではないが0.001気圧以上であればよい。

【0084】

上記減圧加熱手法によりポリアミド酸をイミド化する方法では、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去することができる。そのため、ポリアミド酸の加水分解を抑制することができる。また、ポリアミド酸の原料である酸二無水物成分には、不純物として、片側開環物または両側開環物が含まれているが、減圧加熱手法を用いることにより、これら片側開環物または両側開環物を閉環させることができる。その結果、得られる(A-1)可溶性ポリイミド樹脂をより高分子量とすることができる。

【0085】

＜不飽和二重結合を有する(A-1)可溶性ポリイミド樹脂＞

さらに、本発明に係る(A-1)可溶性ポリイミド樹脂は、側鎖にアクリル基、メタクリル基、ビニル基、アリル基からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の不飽和二重結合を有する可溶性ポリイミド樹脂(説明の便宜上、二重結合ポリイミド樹脂と称する)であることが好ましい。(A-1)可溶性ポリイミド樹脂が、不飽和二重結合を有することにより、後述する露光処理において、(A-1)可溶性ポリイミド樹脂と(C)(メタ)アクリル系化合物とを架橋反応させることができる、または、(A-1)可溶性ポリイミド樹脂同士を架橋反応させることができる。

【0086】

上記二重結合ポリイミド樹脂は、前述した(A-1)可溶性ポリイミド樹脂に

不飽和二重結合を有する化合物を反応させ、変性することにより得ることができる。不飽和二重結合を有する化合物は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖のカルボキシル基および／または水酸基と反応するものであれば特に限定されないが、不飽和二重結合を有するエポキシ化合物、(メタ) アクリル酸無水物、臭化アリル等のハロゲン化アリル等を挙げることができる。

【0087】

(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂と不飽和二重結合を有するエポキシ化合物との反応は、例えば、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、上記(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂とエポキシ化合物とを反応させることにより行うことができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0088】

上記反応における反応温度は、エポキシ基とカルボキシル基および／または水酸基とが反応する、40℃以上130℃以下の温度で行うことが好ましい。特に不飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは40℃以上100℃以下、さらに好ましくは、50℃以上80℃以下である。また、反応時間は、適宜選択できるが1時間から20時間の範囲内であることが好ましい。

【0089】

上記反応により得られる反応溶液は、その目的に応じ、反応終了後の溶液状態のままで用いても良いし、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行ってもよい。

【0090】

上記不飽和二重結合を有するエポキシ化合物としては、エポキシ基と不飽和二重結合を同一分子内に有するものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテル等を例示することができる。中でも、安価で容易に入手でき、また良好な反応性を有する点から、メタクリル酸グリシジルが特に好ましい。

【0091】

次に、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂と (メタ) アクリル酸無水物との反応としては、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、例えば (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基と、(メタ) アクリル酸無水物とを縮合させる反応を例示することができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0092】

上記反応における反応温度は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基をアシル化することが可能な 0℃以上 100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に、不飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは 10℃以上 100℃以下、さらに好ましくは、20℃以上 80℃以下である。また、反応時間は、適宜選択できるが 1 時間から 20 時間の範囲内であることが好ましい。

【0093】

上記反応により得られる反応溶液は、反応によって生成する (メタ) アクリル酸を除去するために、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

【0094】

さらに、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂と、ハロゲン化アリルとの反応としては、不活性溶媒中、ピリジンまたはトリエチルアミン等の有機塩基存在下で、例えば (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖の水酸基と、ハロゲン化アリルとの反応を例示することができる。これにより、目的とする二重結合ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0095】

上記反応温度は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂とハロゲン化アリルとが反応可能な 0℃以上、100℃以下の温度で行うことが好ましい。特に不飽和二重結合が熱により重合等の反応を起こさない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、より好ましくは 0℃以上 80℃以下、さらに好ましくは、20℃以上 50℃以下である。反応時間は、適宜選択できるが、1 時間から 20 時間の範囲内であることが好ましい。

【0096】

上記反応により得られる反応溶液は、メタノール等のアルコール溶媒中にて沈殿させ、必要に応じてアルコール溶媒にて洗浄を行うことが好ましい。

【0097】

上記いずれの反応においても、不飽和二重結合を導入した後も、アルカリ水溶液への現像性を維持するために、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の側鎖のカルボキシル基および／または水酸基をすべて反応させるのではなく、カルボキシル基および／または水酸基が残るように、反応させる不飽和二重結合を有する化合物の当量数を調整することが好ましい。具体的には、反応後の二重結合ポリイミド樹脂の酸当量が7000以下になるように調整すればよい。

【0098】

また、反応中に不飽和二重結合が重合を起こすことを防止するために、重合禁止剤を加えることが好ましい。重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール等のハイドロキノン誘導体、フェノチアジン、N-ニトロヒドロキシルアミン塩類を例示することができる。

【0099】

このようにして得られた不飽和二重結合という光重合性基および／または熱重合性官能基を導入されてなる(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂は、良好な硬化性や接着性を有している。

【0100】

なお、二重結合ポリイミド樹脂は、上記(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂が、側鎖に不飽和二重結合を有していればよい。すなわち、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂が有する不飽和二重結合は、前述した官能基に限定されることはなく、上記官能基以外の不飽和二重結合を有する官能基を有していてもよい。

【0101】

〔(B) ホスファゼン化合物〕

本発明に係る感光性樹脂組成物においては、フェノール性水酸基を有する化合物、すなわち、上記(B-1) フェノキシホスファゼン化合物および／または(B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物が用いられる。上記(B-2) 架橋

フェノキシホスファゼン化合物は、上記（B-1）フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。

【0102】

上記（B-1）フェノキシホスファゼン化合物および／または（B-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物を含むことにより、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく難燃性を付与することができる。特に、本発明で用いられるホスファゼン化合物は、分子内にフェノール性水酸基を有するため、このフェノール性水酸基の影響により、（A-1）可溶性ポリイミド樹脂との相溶性を著しく向上させることができる。そのため、得られる感光性樹脂組成物において、難燃剤が表面に析出（ブリードまたはジューシング）しにくくすることができ、難燃性をより一層向上することが可能となる。

【0103】

しかも、分子内にフェノール性水酸基を有するため、感光性樹脂組成物を硬化させる場合に、後述する（D）その他の成分、特にエポキシ樹脂成分と反応し網目構造を形成することが可能となる。そのため、効率のよい硬化が可能となり、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。また、従来のホスファゼン化合物よりもアルカリ可溶性を向上させることも可能である。

【0104】

<（B-1）フェノキシホスファゼン化合物>

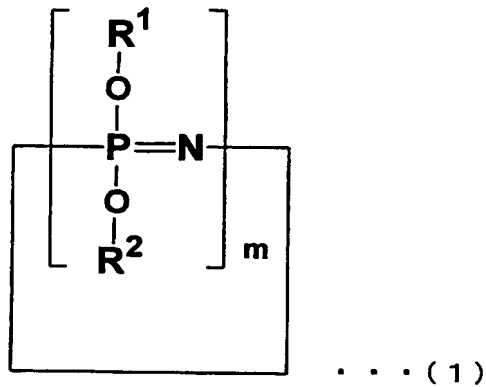
本発明で用いられる（B-1）フェノキシホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物であれば特に限定されるものではないが、具体的には、（B-11）環状フェノキシホスファゼン化合物および（B-12）鎖状フェノキシホスファゼン化合物の少なくとも一方が好ましく用いられる。

【0105】

まず、上記（B-11）環状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式（1）

【0106】

【化10】



【0107】

(ただし、式中 m は3～30の整数を示し、 R^1 および R^2 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基($-C_6H_4OH$)を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

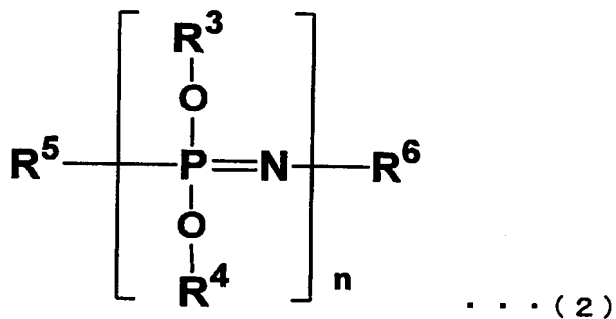
で表される構造を有している。

【0108】

次に、上記(B-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(2)

【0109】

【化11】



【0110】

(ただし、式中 n は3～10000の整数を表し、 R^3 および R^4 はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、 R^5 は $-N=P(OC_6H_5)_3$ 、 $-N=P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)$ 、 $-N=P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-N=P(OC_6H_4OH)_3$

、 $-N=P(O)OC_6H_5$ 、または $-N=P(O)(OC_6H_4OH)$ を示し、 R^6 は $-P(OC_6H_5)_4$ 、 $-P(OC_6H_5)_3(OC_6H_4OH)$ 、 $-P(OC_6H_5)_2(OC_6H_4OH)_2$ 、 $-P(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)_3$ 、 $-P(OC_6H_4OH)_4$ 、 $-P(O)(OC_6H_5)_2$ 、 $-P(O)(OC_6H_5)(OC_6H_4OH)$ 、または $-P(O)(OC_6H_4OH)_2$ を示す。)

で表される構造を有している。

【0111】

上記(B-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(B-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、上記(A)ポリイミド系樹脂や後述する(D)その他成分との相溶性が優れており、さらには、得られる感光性樹脂組成物を硬化させた後の耐熱性も優れたものとすることができる。

【0112】

上記(B-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(B-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、次の各文献に記載の方法により製造することができる。

文献A：横山正明ら、工業化学雑誌，Vol. 67，No. 9，p. 1378 (1964)

文献B：奥橋朋也ら、工業化学雑誌，Vol. 73，No. 6，p. 1164 (1970)

文献C：特開昭58-219190号公報

文献D：Alessandro Medici, et. al., Macromolecules, Vol. 25, No. 10, p. 2569 (1992)

文献E：特開昭54-145394号公報

文献F：特開昭54-145395号公報

例えば、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール等のように、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基またはベンジル基で保護された化合物(説明の便宜上、保護フェノール化合物と称する)を合成し、さらにこれら化合物のアルカリ金属塩(例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等)を得る。得られた保護フェノール化合物のアルカリ金属塩(4-メトキシフェノールのアルカリ金属塩、または4-(ベンジルオキシ)フェノールのアルカリ金属塩)を、上記文献E・Fに記載されている塩化ホスホニトリルと反応させる

。その後、さらにピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等と反応させることによって、メチル基またはベンジル基を脱保護して水酸基に変える。これによって、上記フェノキシホスファゼン化合物を合成することができる。

【0113】

さらに、上記フェノキシホスファゼン化合物のうち、部分的に水酸基置換のフェノキシ基を有する化合物を製造する場合には、保護フェノール化合物のアルカリ金属、および／またはヒドロキシアルキルフェノールのアルカリ金属塩を得て、これを塩化ホスホニトリルと反応させる際に、アルコール系またはフェノール系化合物のアルカリ金属塩を同時に用いることによって製造することができる。

【0114】

上記の (B-1) フェノキシホスファゼン化合物を用いることにより、ハロゲン化合物を使用せずに、得られた感光性樹脂組成物を硬化した後の感光性樹脂フィルムに難燃性や高い半田耐熱性を付与すると同時に、優れた電気絶縁性をも付与することができ特に好ましい。

【0115】

< (B-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成 (製造) の一例 >

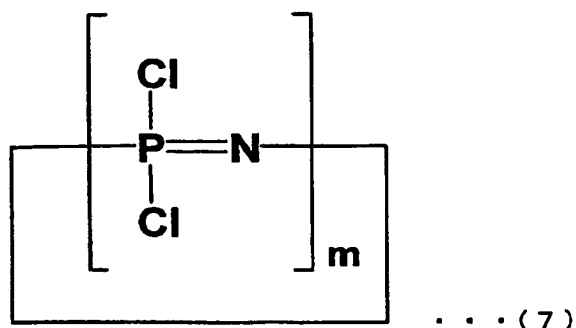
上記 (B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物および (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物の具体的な合成 (製造) 方法の一例について説明する。

【0116】

まず、次に示す一般式 (7)

【0117】

【化12】



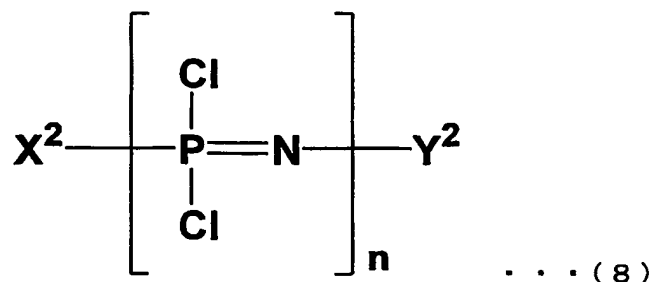
【0118】

(ただし、式中mは3～25の整数を示す。)

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物、あるいは、次に示す一般式(8)

【0119】

【化13】



【0120】

(ただし、式中X²は-N=P(Cl)₃または-N=P(O)Clを示し、Y²は-P(Cl)₄または-P(O)Cl₂を示し、nは3～10000の整数を示す。)

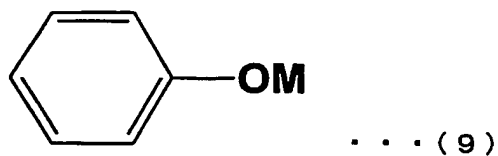
で表される直鎖または鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物を原料ホスファゼン化合物として用いる。

【0121】

上記一般式(7)または(8)で表される化合物に対して、次に示す一般式(9)および(10)

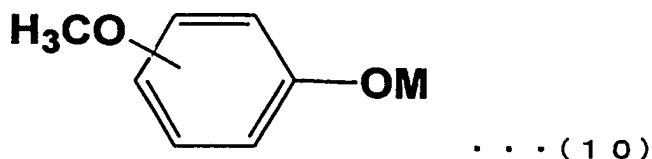
【0122】

【化14】



【0123】

【化15】



【0124】

(ただし、各式中Mはアルカリ金属を示す。)

で表されるアルカリ金属フェノラートを反応させる。なお、上記一般式(10)で表されるアルカリ金属フェノラートにおいては、アルキルオキシ基(メトキシ基)の位置は特に限定されるものではない。

【0125】

上記反応により、一般式(7)または一般式(8)で表される構造に、フェニル基およびメトキシフェニル基を導入することができる。このとき、一般式(7)または(8)で表される構造において、1分子中に少なくとも1個以上のメトキシフェニル基が導入されている必要がある。換言すれば、上記一般式(7)または(8)の化合物と、一般式(9)および(10)の化合物とを反応させる場合には、1分子中に少なくとも1個以上のメトキシフェニル基が導入されるように、一般式(10)の化合物の量(モル比換算)を含む反応条件を規定する必要がある。なお、反応条件の詳細については特に限定されるものではなく、公知の条件を用いればよい。

【0126】

上記反応により得られた化合物に対して、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等との反応によって、メトキシフェニル基を脱保護し、水酸基に変換する。その結果、上記一般式(1)で表される(B-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(一般式(2)で表される)(B-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を合成することができる。

【0127】

<(B-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物>

上記(B-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上述したように、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有しており、上記(B-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。この(B-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記(B-1)フェノキシホスファゼン化合物を公知の架橋基により架橋したものであればよいが、好ましくは、フェニレン系架橋基により上記(B-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋したものであ

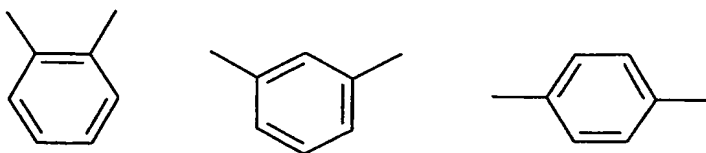
ることが好ましい。

【0128】

上記フェニレン系架橋基とは、構造中にフェニル基を含んでいる架橋基であればよいが、具体的には、次に示す *o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基

【0129】

【化16】

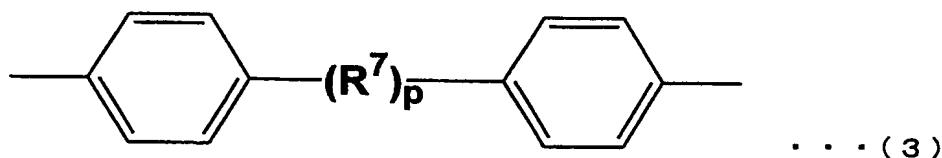


【0130】

または、次に示す一般式 (3)

【0131】

【化17】



【0132】

(ただし、式中 R^7 は $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を示し、 p は 0 または 1 を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れか一つを含む架橋基を挙げることができる。

【0133】

本発明においては、上記 (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物を合成 (製造) する場合、上記フェノキシホスファゼン化合物として、該当するどのような化合物を用いてもよいが、上述した (B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用いることが好ましい。このとき、架橋基としても上記フェニレン系架橋基を用いることが好ましい。

【0134】

さらに、(1) フェノキシホスファゼン化合物として、(B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用い、(2) 架橋基として上記フェニレン系架橋基を用いた場合、これら (1) および (2) の条件が満たされているとき、架橋の条件を次の (3) および (4) を満たすように規定することが好ましい。

【0135】

すなわち、(3) 上記フェニレン系架橋基は、上記 (B-1) フェノキシホスファゼン化合物 ((B-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または (B-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物) のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、かつ、(4) 当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として 50～99.9% の範囲内となっていることが好ましい。

【0136】

上記 (1) ～ (4) の条件を満たす (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いれば、得られる耐熱性樹脂組成物において難燃性をより一層向上させることが可能となる。なお、上記 (1) ～ (4) の条件を満たす架橋フェノキシホスファゼン化合物を、(B-21) フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物と称する。

【0137】

＜(B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成(製造)の一例＞

上記 (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、上記 (B-21) フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を例に挙げて、合成方法の一例を説明する。

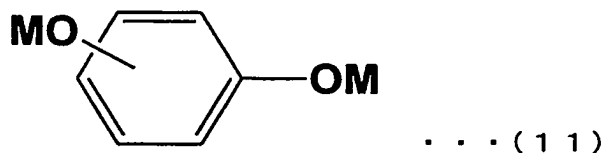
【0138】

まず、上記一般式 (7) または (8) で表されるジクロルホスファゼン化合物とアルカリ金属フェノラートとを反応させる。このとき用いられるアルカリ金属

フェノラートとしては、上記一般式 (9) および (10) で表されるアルカリ金属フェノラートに加えて、次に示す一般式 (11) および (12)

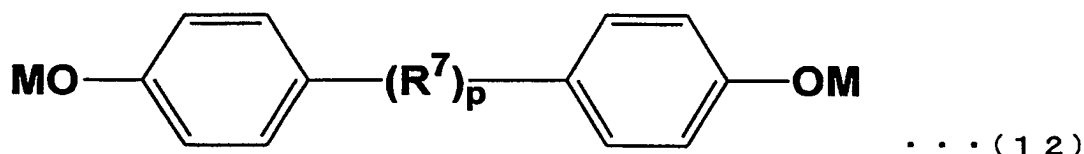
【0139】

【化18】



【0140】

【化19】



【0141】

(ただし、式中、Mはアルカリ金属を示し、式中 R^7 は $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ または $-O-$ を示し、pは0または1を示す。) で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを併用する。

【0142】

これによって得られる化合物は、一般式 (7) または (8) で表される構造にメトキシフェニル基 (およびフェニル基) が導入されるとともに、上記一般式 (11) ・ (12) で表されるアルカリ金属ジフェノラートによって一般式 (7) または (8) で表される構造が架橋された構造となっている。その後、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素との反応によって、メチル基またはベンジル基を脱保護し水酸基に変える。これによって、一般式 (1) および/または一般式 (2) で表されるフェノキシホスファゼン化合物を芳香族ジオールで架橋した化合物、すなわち、上記 (B-21) フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0143】

なお、上記フェノキシホスファゼン化合物 (架橋体も含む) の配合量は、特に限定されるものではないが、上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂、および後述

する (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量 100 重量部に対し、1～100 重量部の範囲内とすることが好ましく、1～50 重量部の範囲内とすることがより好ましく、1～40 重量部の範囲内とすることが特に好ましい。

【0144】

上記フェノキシホスファゼン化合物の使用量が、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂および (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量 100 重量部に対して 1 重量部未満であると、十分な難燃効果が得られない場合がある。一方、総重量 100 重量部に対して 100 重量部を超えると、半硬化状態 (B ステージ状態) の感光性樹脂フィルムにベタツキが見られたり、熱圧着時に樹脂がしみ出しやすくなったりする場合があります、さらに硬化物の物性に悪影響を与える場合があるために好ましくない。

【0145】

〔(C) (メタ) アクリル系化合物〕

次に (C) (メタ) アクリル系化合物について説明する。本発明に係る感光性樹脂組成物に (C) (メタ) アクリル系化合物成分を含ませることにより、感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの熱加工時での粘弾性を下げ、熱ラミネート時の流動性を付与することができる。すなわち、比較的低温での熱ラミネートが可能となり、回路の凹凸を埋め込むことができる。

【0146】

本発明において (C) (メタ) アクリル系化合物とは、(メタ) アクリル化合物、エポキシ (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、イミド (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる化合物を示す。なお、本発明において (メタ) アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを指すものとする。

【0147】

上記 (C) (メタ) アクリル系化合物は、1 種類のみを用いてもよく、また、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。本発明における感光性樹脂組成物に含有される (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂 100 重量部に対して、1～100 重量部の範囲内であることが好まし

く、1～80重量部の範囲内であることがより好ましく、1～50重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0148】

(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂100重量部に対して、100重量部を超える(C) (メタ) アクリル系化合物を用いた場合、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの耐熱性が低下し、ラミネート処理時に、(C) (メタ) アクリル系化合物がしみ出してしまう可能性がある。

【0149】

本発明の感光性樹脂組成物に用いる(C) (メタ) アクリル系化合物としては、特に1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ) アクリル基を含有する(C) (メタ) アクリル系化合物を用いることが好ましい。このような(C) (メタ) アクリル系化合物を用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムの耐加水分解性および銅箔への接着強度を向上させることが可能となる。

【0150】

1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ) アクリル基を含有する(C) (メタ) アクリル系化合物としては、特に限定されないが、例えば、グリシジルメタクリレート等のグリシジル化合物、NKオリゴEA-1010、EA-6310 (何れも商品名、新中村化学製) 等のエポキシアクリレートを挙げることができる。

【0151】

また、本発明の感光性樹脂組成物に用いる(C) (メタ) アクリル系化合物としては、上記の他に1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ) アクリレートをを用いることが好ましく、さらには1分子中に少なくとも4つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ) アクリレートをを用いることが好ましい。このようなエポキシ(メタ) アクリレートをを用いることにより、感光性樹脂組成物から得られる感光性樹脂フィルムのアルカリ水溶液への溶解性が向上し、現像時間の短縮化が実現できる。

【0152】

1分子中に少なくとも2つ以上の水酸基を含有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、リポキシSP-2600(商品名、昭和高分子製)、NKオリゴEA-1020、EA-6340(何れも商品名、新中村化学製)、カラヤッドR-280、R-190(何れも商品名、日本化薬製)、Ebecryl 600、Ebecryl 3700(何れも商品名、ダイセルUCB)等のビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート; Ebecryl 3200、Ebecryl 3500、Ebecryl 3701、Ebecryl 3703(何れも商品名、ダイセルUCB)等の変性ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート; NKオリゴEA-6320、EA-6340(何れも商品名、新中村化学製)等のフェノールノボラックエポキシアクリレート; カラヤッドR-167、MAX-2104(何れも商品名、日本化薬製)、デナコールアクリレートDA-212(商品名、ナガセ化成)等の変性1,6-ヘキサンジオールジアクリレート; デナコールアクリレートDA-721(商品名、ナガセ化成製)等の変性フタル酸ジアクリレート; NKオリゴEA-1020(商品名、新中村化学製)等のクレゾールノボラックエポキシアクリレート等を挙げることができる。

【0153】

本発明に用いる感光性樹脂組成物には、上記のエポキシ(メタ)アクリレート、1分子中に少なくとも1つ以上のエポキシ基および1つ以上の(メタ)アクリル基を含有する(メタ)アクリル系化合物のほかに、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート、それ以外の(メタ)アクリル化合物を用いることができる。

【0154】

ポリエステル(メタ)アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに柔軟性を付与することができる。ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックスM-5300、M-6100、M-7100(何れも商品名、東亜合成製)等を挙げることができる。

【0155】

ウレタン (メタ) アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに柔軟性を付与することができる。ウレタン (メタ) アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックス M-1100、M-1310 (何れも商品名、東亜合成製)、カラヤッド UX-4101 (商品名、日本化薬製) 等を挙げることができる。

【0156】

イミド (メタ) アクリレートを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムを貼り合わせる基材 (例えば、ポリイミドフィルム、銅箔等) への密着性を向上させることができる。イミド (メタ) アクリレートとしては、特に限定されないが、例えば、アロニックス TO-1534、TO-1429、TO-1428 (何れも商品名、東亜合成製) を挙げることができる。

【0157】

さらに、上記に示した以外の (メタ) アクリル化合物としては、特に限定されないが、光照射による架橋密度を向上するためには、少なくとも 2 つの不飽和二重結合を有する多官能の (メタ) アクリル化合物を用いることが望ましい。また、得られる感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムに耐熱性を付与するために、1 分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも 1 つ有する (メタ) アクリル化合物を用いることが好ましい。

【0158】

1 分子中に芳香環および／または複素環を少なくとも 1 つ有し、かつ不飽和二重結合を少なくとも 2 つ有する (メタ) アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、アロニックス M-210、M-211B (何れも商品名、東亜合成製)、NK エステル ABE-300、A-BPE-4、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200 (何れも商品名、新中村化学製) 等のビスフェノール A E O 変性ジ (メタ) アクリレート；アロニックス M-208 (商品名、東亜合成製) 等のビスフェノール F E O 変性 ($n=2\sim 20$) ジ (メタ) アクリレート；デナコールアクリレート DA-250 (商品名、ナガセ化成製)、ビスコート #540 (商品名、大阪有機化学

工業製)等のビスフェノールA PO変性 ($n=2\sim 20$) ジ(メタ)アクリレート; デナコールアクリレートDA-721 (商品名、ナガセ化成製)等のフタル酸PO変性ジアクリレート等を挙げることができる。さらに、芳香環は含まないが、アロニックスM-215 (商品名、東亜合成製)等のイソシアヌル酸EO変性ジアクリレートやアロニックスM-315 (商品名、東亜合成製)、NKエステルA-9300 (商品名、新中村化学製)等のイソシアヌル酸EO変性トリアクリレートなどを挙げることができる。なお、上記EO変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示し、PO変性とは、プロピレンオキサイド変性部位を有することを示す。

【0159】

上記(メタ)アクリル化合物のうち、1分子内のエチレンオキサイド変性(EO変性)部位の繰り返し単位($-(CH_2CH_2O)-$)の数、または、1分子内のプロピレンオキサイド変性(PO変性)部位の繰り返し単位($-(CH(CH_3)CH_2O)-$)の数が10以上である(メタ)アクリル化合物を用いることが特に好ましい。上記の繰り返し単位を10以上有することにより、感光性樹脂組成物から作製される感光性樹脂フィルムにラミネート処理時の熱流動性を付与することができる、さらにアルカリ水溶液への溶解性を向上することもできる。

【0160】

上記のようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数をも10以上有してなる(メタ)アクリル化合物としては、特に限定されないが、例えば、NKエステルA-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30、BPE-100、BPE-200 (何れも商品名、新中村化学製)等のビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF EO変性 ($n=10\sim 20$) ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA PO変性 ($n=10\sim 20$) ジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0161】

このようなEO変性部位の繰り返し単位、または、PO変性部位の繰り返し単位の数をも10以上有してなる(メタ)アクリル化合物は、本発明の感光性樹脂組成物に含有されるすべての(C)(メタ)アクリル系化合物の総重量に対して、

少なくとも 10 重量部含有されていることが好ましく、少なくとも 20 重量部以上含有されていることがより好ましい。

【0162】

〔(D) その他の成分〕

本発明の感光性樹脂組成物には、上記の (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂、(B-1) フェノキシホスファゼン化合物、および (C) (メタ) アクリル系化合物以外に、(D) その他の成分が含有されていてもよい。(D) その他の成分としては、(D-1) エポキシ樹脂、(D-2) 硬化促進剤および／または硬化剤、(D-3) 光反応開始剤および／または増感剤を挙げることができる。

【0163】

<(D-1) エポキシ樹脂>

本発明の感光性樹脂組成物に (D-1) エポキシ樹脂を含有させることにより、感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性樹脂フィルムの、銅箔やポリイミドフィルム等に対する接着性を向上させることができる。

【0164】

上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、エピコート 828、834、1001、1002、1003、1004、1005、1007、1010、1100L (何れも商品名、ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂；ESC N-220L、220F、220H、220HH、180H65 (何れも商品名、ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等の o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；EP P N-502H (商品名、日本化薬 (株) 製) 等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ES N-375 (商品名、新日鐵化学 (株)) 等のナフタレンアラルキルノボラック型エポキシ樹脂；ES N-185 (商品名、新日鐵化学 (株)) 等のノボラック型エポキシ樹脂；YX 4000H (商品名、油化シェル (株) 社製) 等のビスフェノール型エポキシ樹脂を挙げることができる。

【0165】

また、上記の他、ビスフェノール A グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノール F グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラックグリシジルエーテ

ル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、芳香族型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等であってもよい。

【0166】

本発明の感光性樹脂組成物に含有させる (D-1) エポキシ樹脂は、上記エポキシ樹脂のうち、1種または2種以上を組み合わせ用いればよい。なお、上記 (D-1) エポキシ樹脂は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂 100 重量部に対し、必要に応じて 1~100 重量部の範囲内で用いることが好ましく、1~50 重量部の範囲内で用いることがより好ましく、2~30 重量部の範囲内で用いることが特に好ましい。上記 (D-1) エポキシ樹脂が、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂 100 重量部に対して 1 重量部未満であると、得られる感光性樹脂フィルムの接着性が低下してしまう傾向にあり、一方、100 重量部を超えると耐熱性および耐屈曲性の低下を引き起こす可能性がある。

【0167】

< (D-2) 硬化促進剤・硬化剤 >

本発明の感光性樹脂組成物の材料として上記 (D-1) エポキシ樹脂を用いた場合、感光性樹脂組成物を用いて作製される感光性樹脂フィルムの硬化を効率良く行うために、感光性樹脂組成物に (D-2) 硬化促進剤および／または硬化剤を添加してもよい。このような (D-2) 硬化促進剤および／または硬化剤としては特に限定されないが、例えば、(D-1) エポキシ樹脂の硬化を効率良く行うためには、イミダゾール系化合物、酸無水物、第3級アミン類、ヒドラジン類、芳香族アミン類、フェノール類、トリフェニルホスフィン類、有機過酸化物などを挙げることができる。これらの (D-2) 硬化促進剤および／または硬化剤のうち、1種または2種以上を組み合わせ用いればよい。

【0168】

上記 (D-2) 硬化促進剤および／または硬化剤の使用量は、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂 100 重量部に対し 0.1~20 重量部の範囲内であることが好ましく、1~20 重量部の範囲内であることがより好ましく、1~15 重量部の範囲内であることが特に好ましい。上記 (D-2) 硬化促進剤および／または

硬化剤が、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部未満であると、(D-1) エポキシ樹脂の硬化が十分に行われず、逆に 20 重量部を超えると耐熱性の低下を引き起こす可能性がある。

【0169】

< (D-3) 光反応開始剤・増感剤 >

また、本発明の感光性樹脂組成物には、(D-3) 光反応開始剤および／または増感剤を含有することが好ましい。(D-3) 光反応開始剤および／または増感剤を添加してなる感光性樹脂組成物を用いて作製された感光性樹脂フィルムを露光した場合に、露光領域にて架橋反応や重合反応を促進することができる。これにより、露光領域と未露光領域とで、感光性樹脂フィルムのアルカリ水溶液への溶解性を十分に異なるようにすることができる。これにより、感光性樹脂フィルム上にパターンを好適に現像することが可能になる。

【0170】

上記光反応開始剤としては、ラジカル発生剤、光カチオン発生剤、光塩基発生剤、光酸発生剤等を挙げることができる。

【0171】

上記ラジカル発生剤としては、g 線程度の長波長の光によりラジカルを発生するものが好ましく、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のケトン化合物；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド化合物；ビス(2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン化合物が挙げることができるが、特に限定されるものではない。上記化合物の中でも、ホスフィンオキサイド化合物やチタノセン化合物を用いることが特に好ましい。

【0172】

また、上記光カチオン発生剤としては、例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類、トリ

フェニルスルフォニウム塩類、ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類、ジアゾニウム塩類等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。なお、上記塩類の他、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することがより好ましい。

【0173】

さらに、上記光塩基発生剤としては、例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるベンジルアルコールーウレタン化合物；ニトロー1-フェニルエチルアルコールやジニトロー1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートとの反応により得られるフェニルアルコールーウレタン化合物；ジメトキシー2-フェニルー2-プロパノールとイソシアナートとの反応により得られるプロパノールーウレタン化合物等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

【0174】

また、光酸発生剤としては、例えば、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、オニウム塩等のスルホン酸を発生させる化合物；ナフトキノンジアジド等のカルボン酸を発生させる化合物を挙げることができるが、特に限定されるものではない。また、ジアゾニウム塩や、ビス（トリクロロメチル）トリアジン類等の化合物は、光の照射によりスルホン基を生成させることができるので、これらの化合物も好ましく用いることができる。

【0175】

一方、上記増感剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノ）クマリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン等を挙げることができる。

【0176】

上記（D-3）光反応開始剤および／または増感剤は、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0177】

上記 (D-3) 光反応開始剤および／または増感剤の使用量は、上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂および (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量 100 重量部に対して、0.001～10 重量部の範囲内であることが好ましく、0.01～10 重量部の範囲内であることがより好ましい。上記 (D-3) 光反応開始剤および／または増感剤の使用量が、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂および (C) (メタ) アクリル系化合物の総重量 100 重量部に対して、0.001 重量部未満である場合、または 10 重量部を超える場合には、増感効果が得られず、現像性に対して悪い影響を及ぼす可能性がある。

【0178】

また、光反応開始剤のうちラジカル発生剤と、増感剤とを組み合わせる場合には、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド等の過酸化物と 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンとの組み合わせが特に好ましい。

【0179】

〔感光性樹脂組成物〕

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記 (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂と、(B-1) フェノキシホスファゼン化合物、および／または、(B-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(C) (メタ) アクリル系化合物とを少なくとも含んでおり、好ましくは、(D) その他の成分を含んでいればよい。

【0180】

＜感光性樹脂組成物の製造＞

本発明に係る感光性樹脂組成物の製造 (調製) 方法、すなわち、上記各成分の配合方法としては、特に限定されるものではないが、上記各成分を良好に溶解する有機溶媒に溶解させることにより、感光性樹脂組成物の溶液を得る方法を挙げることができる。より具体的には、例えば、上記各成分を適当な溶媒に添加して攪拌することにより感光性樹脂組成物の溶液を得てもよいし、上記各成分をそれぞれ適当な溶媒に溶解して成分毎の溶液を調製し、これを混合することによっても得ることができる。

【0181】

このとき用いられる有機溶媒としては、ポリイミド系樹脂の溶剤として用いられる公知の有機溶媒を用いることができる。具体的には、例えば、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、エーテル類（環状エーテル類、グリコールエーテル類など）、N-置換アミド類、アルコール類、カルボン酸類、アミン類、塩素系溶剤等の有機溶媒を挙げることができる。なお、後の工程にて、上記有機溶媒の除去を行うので、上記感光性樹脂組成物に含有される成分を溶解し、できるだけ沸点の低いものを選択することが製造工程上有利である。中でも、沸点が170℃以下、好ましくは160℃以下の低沸点の有機溶媒を好ましく用いることができる。

【0182】

上記低沸点の有機溶媒としては、具体的には、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ジエチルエーテル、各種プロピレングリコールエーテル等の鎖状エーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のシクロアルカン類；酢酸エチル等のエステル類；等が好ましく用いられる。また、上記エーテル類に、トルエン、キシレン類、グリコール類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、環状シロキサン、鎖状シロキサン等を混合した混合溶媒も好ましく用いることができる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせた混合物として用いてもよい。

【0183】

＜感光性樹脂組成物の利用＞

本発明に係る感光性樹脂組成物の利用方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムまたは感光性樹脂シート、樹脂製剤等を挙げることができる。

【0184】

上記感光性樹脂フィルムとは、感光性樹脂組成物をフィルム状に形成したものである。上記感光性樹脂フィルムは、例えば、パターン回路の形成に用いるパターン回路用レジストフィルム、絶縁保護層の形成に用いる感光性カバーレイフィルム、層間絶縁層の形成に用いる感光性ドライフィルムレジスト等、種々の用途に用いることができるが、これに限定されるものではない。また、感光性樹脂フィルムは、その用途に応じた構成のフィルムとなっている。

【0185】

なお、本発明では、上記各用途に用いられる感光性樹脂フィルムのうち、感光性カバーレイフィルムおよび感光性ドライフィルムレジストについては、両者をまとめて感光性ドライフィルムレジストと総称する。

【0186】

また、上記感光性樹脂組成物、またはこれを用いた感光性樹脂フィルムや感光性樹脂製剤を用いて形成された樹脂層を少なくとも1層含む積層体も本発明の利用方法の一つである。この積層体は、例えば、回路基板、または多層プリント配線板として好適に用いることができる。

【0187】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上述した溶液状の状態で樹脂製剤として用いることができる。その他必要に応じて各種溶媒や添加剤を加えて樹脂製剤として用いてもよい。本発明に係る感光性樹脂組成物を含む樹脂製剤は、コーティング剤またはワニスとして用いることができ、例えば、ガラス布、ガラスマット、芳香族ポリアミド繊維布、芳香族ポリアミド繊維マット等の各種繊維に含浸させることもできる。このように繊維に含浸させた感光性樹脂組成物を半硬化させれば、繊維強化型樹脂シートを得ることができる。

【0188】

また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、あらかじめシート状に成形加工しておくことによって、感光性樹脂フィルムまたは感光性樹脂シートとして用いることができる。具体的には、(1) 感光性樹脂組成物のみからなる単層シート、(2) 基材として用いられるフィルム（フィルム基材）の片面あるいは両面に上記

感光性樹脂組成物からなる樹脂層を設けてなる2層シートまたは3層シート、(3) フィルム基材と感光性樹脂組成物からなる樹脂層とを交互に積層した多層シート等の積層体を挙げるができる。

【0189】

次に、上記感光性樹脂フィルムとして感光性ドライフィルムレジストを一例に挙げて具体的に説明し、この感光性ドライフィルムレジストを用いて作製されるプリント配線板の一例について具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0190】

<感光性ドライフィルムレジスト>

感光性ドライフィルムレジストは、上述した感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布・乾燥して作製される。感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルム上に均一に塗布した後に、加熱および／または熱風吹き付けを行う。これによって、上記有機溶媒が除去され、感光性樹脂組成物がフィルム状となった感光性ドライフィルムレジストを得ることができる。このように形成された感光性ドライフィルムレジストは、感光性樹脂組成物を半硬化状態(Bステージ状態)で保ったものである。それゆえ、熱ラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合には適度な流動性を持ち、プリント配線板のパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。また、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、熱圧着処理、加熱キュアを行うことによって、完全に硬化させることができる。

【0191】

上記加熱および／または熱風吹き付けを行うことによって、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を乾燥させる際の乾燥温度は、感光性樹脂組成物に含有される(メタ)アクリル基、エポキシ基などの硬化性基が反応しない程度の温度であればよい。具体的には、120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることが特に望ましい。また、乾燥時間は有機溶媒を除去することが可能な範囲内で、より短い時間とすることが好ましい。

【0192】

上記支持体フィルムの材料としては、得に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。上記支持体フィルムのうち、ある程度の耐熱性を有し、比較的安価に手に入る点から、PETフィルムが多く用いられる。なお、支持体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストとの密着性および剥離性を向上させるために、感光性ドライフィルムレジストとの接合面が表面処理されているものを用いてもよい。

【0193】

また、支持体フィルムの厚みは、特に限定されないが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。支持体フィルムの厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満であると、支持体フィルムにしわが生じて、操作性が低下する傾向がある。また、支持体フィルムの厚みが $50 \mu\text{m}$ を超えると、感光性ドライフィルムレジストを巻き取り難くなるという問題が生じる。

【0194】

さらに、感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を支持体フィルムに塗布し、乾燥することにより作製した感光性ドライフィルムレジストの上には、保護フィルムを積層することが好ましい。保護フィルムを積層することにより、空気中のゴミやチリが付着することを防ぎ感光性ドライフィルムレジストの乾燥による品質の劣化を防ぐことができる。

【0195】

保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジスト面に $10^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度でラミネートして積層することが好ましい。なお、ラミネート処理時の温度が 50°C よりも高くなると、保護フィルムの熱膨張を招き、ラミネート処理後の保護フィルムにしわやカールが生じる場合がある。

【0196】

上記保護フィルムは、感光性ドライフィルムレジストの使用時には剥離させるため、保護フィルムと感光性ドライフィルムレジストとの接合面は、保管時には適度な密着性を有し、かつ剥離性に優れていることが好ましい。

【0197】

保護フィルムの材料としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンフィルム（PEフィルム）、ポリエチレンビニルアルコールフィルム（EVAフィルム）、「ポリエチレンとポリエチレンビニルアルコールとの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）、「PEフィルムと（PE+EVA）共重合体フィルムとの貼り合せ体」、または「（PE+EVA）共重合体とポリエチレンとの同時押し出し製法によるフィルム」（片面がPEフィルム面であり、もう片面が（PE+EVA）共重合体フィルム面であるフィルム）等を挙げることができる。

【0198】

上記PEフィルムは安価であり、表面の滑り性に優れているという長所がある。また、（PE+EVA）共重合体フィルムは、感光性ドライフィルムレジストへの適度な密着性と剥離性とを備えている。このような保護フィルムを用いることにより、保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムの3層を有する三層構造シートをロール状に巻き取った場合に、その表面の滑り性を向上させることができる。

【0199】

<プリント配線板>

次に、上記感光性ドライフィルムレジストを用いて作製されるプリント配線板について説明する。上記感光性ドライフィルムレジストは、例えば、プリント配線板の層間絶縁層の形成に用いられる。

【0200】

そこで、本発明に係る感光性ドライフィルムレジストを層間絶縁層として形成してなるプリント配線板を作製する手法について説明する。プリント配線板として、パターン回路が形成されてなる銅箔（以下、回路付きCCLとも言う。）を用いる場合を例に挙げて説明するが、多層のプリント配線板を形成する場合にも、同様の手法により層間絶縁層を形成することができる。

【0201】

まず、上記にて説明した保護フィルム、感光性ドライフィルムレジスト、支持体フィルムを有してなる三層構造シートから保護フィルムを剥離する。以下では

、保護フィルムが剥離されたものを「支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジスト」と記載する。そして、感光性ドライフィルムレジストと回路付きCCLとが対向するように、該回路付きCCLを、支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストにて覆い、熱圧着によって貼り合わせる。この熱圧着による貼り合わせは、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等によって行えばよく、特に限定されるものではない。

【0202】

上記貼り合わせを、熱ラミネート処理、または熱ロールラミネート処理（以下、ラミネート処理と記載）によって行う場合、処理温度は、ラミネート処理が可能である下限の温度（圧着可能温度）以上であればよい。具体的には、上記処理温度は、50～150℃の範囲内であることが好ましく、60～120℃の範囲内であることがより好ましく、特に80～120℃の範囲内であることが好ましい。

【0203】

上記処理温度が150℃を超えると、ラミネート処理時に、感光性ドライフィルムレジストに含まれる感光性反応基の架橋反応が生じ、感光性ドライフィルムレジストの硬化が進行する場合がある。一方、上記処理温度が50℃未満であると、感光性ドライフィルムレジストの流動性が低くなり、パターン回路を埋め込むことが困難となる。さらに、回路付きCCLの銅回路や該回路付きCCLのベースフィルムとの接着性が低下する場合がある。

【0204】

上記の熱圧着処理によって、回路付きCCL上に感光性ドライフィルムレジストが積層され、さらに支持体フィルムが積層されたサンプルが得られる。次いで、この貼り合わせサンプルについてパターン露光および現像を行う。パターン露光および現像に際しては、上記貼り合わせサンプルの支持体フィルム上にフォトリソマスクパターンを配置し、該フォトリソマスクを介して露光処理を行う。その後、支持体フィルムを剥離して現像処理を行うことにより、フォトリソマスクパターンに応じた穴（ビア）が形成される。

【0205】

なお、上記支持体フィルムは、露光処理後に剥離しているが、回路付き CCL 上に支持体フィルム付き感光性ドライフィルムレジストが貼り合わせられた後に、すなわち、露光処理を行う前に剥離してもよい。ただし、感光性ドライフィルムレジストを保護する点からは、露光処理が完了した後に剥離することが好ましい。

【0206】

ここで露光に用いる光源としては、300～430 nm の光を有効に放射する光源が好ましい。この理由は、感光性ドライフィルムレジストに含有される光反応開始剤が、通常 450 nm 以下の光を吸収して機能するためである。

【0207】

また、上記現像処理に用いる現像液としては、塩基性化合物が溶解した塩基性溶液を用いればよい。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては、上記塩基性化合物を溶解することができる溶媒であれば特に限定されないが、環境問題等の観点から、水を使用することが特に好ましい。

【0208】

上記塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩や、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アミン化合物等を挙げることができる。上記塩基性化合物は 1 種を用いてもよいし、2 種以上の化合物を用いてもよい。

【0209】

上記塩基性溶液に含有される塩基性化合物の濃度は、0.1～10 重量% の範囲内であることが好ましいが、感光性ドライフィルムレジストの耐アルカリ性の点から、0.1～5 重量% の範囲内とすることがより好ましい。

【0210】

なお、現像処理の方法としては、特に限定されないが、塩基性溶液中に現像サンプルを入れて攪拌する方法や、現像液をスプレー状にして現像サンプルに噴射する方法等が挙げられる。

【0211】

本発明においては、特に、液温 40℃に調整した 1 重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を現像液に用い、スプレー現像機を用いて行う現像処理が好ましい。ここで、スプレー現像機とは、現像液をスプレー状にしてサンプルに噴射する装置であれば特に限定されない。

【0212】

また、感光性ドライフィルムレジストのパターンが描けるまでの現像時間は、パターンが描ける時間であればよいが、180秒以下の時間で現像できることが好ましく、90秒以下の時間で現像できることがより好ましく、60秒以下の時間で現像できることが最も好ましい。現像時間が180秒を超えると生産性の点から好ましくない。

【0213】

ここで、現像時間の目安として、半硬化状態（Bステージ状態）の感光性ドライフィルムレジストの溶解時間を測定する方法がある。具体的には、感光性ドライフィルムレジストを銅箔光沢面に貼り合わせたサンプルを、未露光の状態で、1重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液（液温 40℃）を現像液として、スプレー圧 0.85 MPa で、スプレー現像処理を行うという方法である。このスプレー現像処理により、感光性ドライフィルムレジストが 180 秒以下の時間で溶解して除去されることが好ましい。感光性ドライフィルムレジストが溶解除去されるまでの時間が 180 秒を超えると、作業性が低下する。

【0214】

上記のように露光・現像処理が施された後、感光性ドライフィルムレジストに対して、加熱キュアを行うことにより、感光性ドライフィルムレジストが完全に硬化する。これにより、硬化した感光性ドライフィルムレジストは、プリント配線板の層間絶縁層となる。

【0215】

また、多層のプリント配線板を形成する場合には、プリント配線の保護層を層間絶縁層とし、該層間絶縁層上に、さらにスパッタリングや鍍金、もしくは銅箔との貼り合わせ等を行った後、パターン回路を形成し、上記のように感光性ドライフィルムレジストをラミネートすればよい。これにより、多層のプリント配線

板を作製することができる。

【0216】

なお、本実施の形態では、感光性ドライフィルムレジストを、プリント配線板の絶縁保護材料または層間絶縁材料として用いる場合について説明したが、上記の用途以外に用いることも可能である。

【0217】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行い得る。感光性樹脂組成物の調製および感光性樹脂フィルムの一例としての感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、および感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は次のようにして行った。

【0218】

〔感光性樹脂組成物の調製〕

ジオキソランに、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂を溶解させ、その固形分重量%(S c)=30%として、(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液に対して、(B-1) フェノキシホスファゼン化合物、(C) (メタ) アクリル系化合物、並びに必要に応じて(D) その他の成分を混合・攪拌し、最終的な固形分重量%(S c)=50%となるように感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製した。ここで、固形分重量とは、有機溶媒以外の材料、すなわち上記(A-1)、(B-1)、(C) および(D) 成分の総重量を示し、液体の材料であっても固形分に含める。

【0219】

〔感光性ドライフィルムレジストの作製〕

上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を、乾燥後の厚み(感光性ドライフィルムレジストの厚み)が20~25 μ mになるように支持体フィルムに塗布した。支持体フィルムとしては、PETフィルム(東レ(株)製商品名ルミラー、厚み25 μ m)を用いた。その後、支持体フィルム上の塗布層を100℃・2分間の条件で乾燥することによって、ジオキソランを除去した。これにより、感光性

ドライフィルムレジスト／PETフィルム（支持体フィルム）からなる2層構造シートを得た。なお、感光性ドライフィルムレジスト層は半硬化状態（Bステージ状態）にある。

【0220】

続いて、上記2層構造シートにおける感光性ドライフィルムレジスト層の上に、ポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製商品名GF-1、厚み40 μ m）をロール温度20℃、ニップ厚75000Pa・mの条件でロールラミネートして、保護フィルム／感光性ドライフィルムレジスト／PETフィルムの三層を有する三層構造シートを得た。

【0221】

〔難燃性試験〕

上記にて作成した感光性ドライフィルムレジストの三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性ドライフィルムレジスト面を25 μ m厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学（株）製アピカルAH）に100℃、75000Pa・mでラミネート加工する。次に、波長400nmの光を600mJ/cm²だけ露光してから支持体フィルムを剥離し、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

【0222】

このように作製した「ポリイミドフィルム／感光性ドライフィルムレジスト」積層体サンプルを、幅1.27cm×長さ12.7cm×厚み25 μ mの寸法にカットしたものを20本用意する。

【0223】

そのうち10本は①23℃／50%相対湿度／48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

【0224】

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以

内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格である。

【0225】

〔ブリード〕

難燃性試験で作製したポリイミドフィルム／感光性ドライフィルムレジスト積層体サンプルを、85℃／85%相対湿度の環境に100時間保存する。保存後のサンプルを100倍の倍率で光学顕微鏡により観察し、ブリード物の有無を判断する。

【0226】

〔現像性〕

まず、電解銅箔（三井金属（株）製、厚み38 μ m）を10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング（銅箔表面の防錆剤を除去する工程である）し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させる。感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離後、前記電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に、100℃、75000Pa・mの条件でラミネートした。この積層体のPETフィルムの上に、100×100 μ m角および200×200 μ m角の微細な四角を描いたマスクパターンをのせ、波長400nmの光を300mJ/cm²だけ露光した。このサンプルのPETフィルムを剥離した後、スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシーン商品名ES-655D）を用いて、1重量%の水酸化ナトリウム水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像時間30秒間～180秒間の条件で現像した。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。光学顕微鏡で観察して少なくとも200×200 μ m角の四角が現像できていれば、合格とした。

【0227】

〔耐熱性（半田耐熱性）〕

銅箔（三井金属（株）製の電解銅箔、厚み35 μ m）を5cm角にカットし10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチングし、水洗い後、エタノール、アセ

トンで表面を洗ってから乾燥させた。次に4 cm角にカットした感光性ドライフィルムレジストの保護フィルムを剥離し、上記電解銅箔（ソフトエッチング後）の光沢面に重ねて、100℃、75000 Pa・mの条件でラミネートした。この貼り合わせサンプルの感光性ドライフィルムレジスト面に波長400 nmの光を300 mJ/cm²露光した後、180℃で2時間キュアして硬化させた。このサンプルを①常態（20℃／相対湿度40％の環境で24時間）調湿したものと、②吸湿（40℃／相対湿度85％の環境で48時間）調湿したものとを作成し、各々調湿後に、270℃以上の溶融半田に30秒間ディップし、銅箔と感光性ドライフィルムレジストとの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。溶融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ずつディップして何℃まで異常が発生しないか調べた。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とした。30秒ディップ可能温度が300℃以上であれば合格とした。

【0228】

〔使用原料〕

（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の原料としては、以下の市販品を使用した。
（2，2′-ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート）-3，3′，4，4′-テトラカルボン酸二無水物（和歌山精化（株）製、以下ESDAと示す。）、シリコンジアミン（信越化学（株）製、商品名KF-8010）、2，2′-ジアミノビスフェノールA（群栄化学（株）製、商品名DAM-1）、ビス[4-（3-アミノフェノキシ）フェニル]スルホン（以下、BAPS-Mと示す。）を用いた。

【0229】

また、（A-1）可溶性ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、東ソー社製HLC8220GPCを使用して、サイズ排除クロマトグラフィーにより、ポリエチレンオキシド換算で算出した。

【0230】

〔合成例1：原料ホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化リン滴下器及び塩素ガス吹き込み管を備

えた5 Lのフラスコにクロルベンゼン2.5 L、塩化アンモニウム182.5 g (3.4 モル) 及び塩化亜鉛2.5 gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130℃に加熱して還流下で三塩化リン425.5 gを9 g/分の速度で48分間にわたって滴下すると同時に塩素ガス227 gを5 g/分の速度で46分間にわたって供給した。三塩化リン及び塩素ガスを供給した後、更に150分間還流(131℃)を行って反応を完結した。次いで吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、濾液を1.0~3.0 hPaの減圧下にて30~50℃でクロルベンゼンを留去して反応生成物352 gを得た。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であった。

【0231】

得られた反応性生物をクロルベンゼンに再溶解し、再結晶によってヘキサクロシクロトリホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物(226 g, ヘキサクロシクロトリホスファゼン:76%, オクタクロシクロテトラホスファゼン:24%)を得た。

【0232】

再結晶で残ったクロルベンゼン溶液を濃縮し、環状および鎖状のクロロホスファゼンのホスファゼン化合物(一般式(7)および(8)で表されるホスファゼン化合物。但しmおよびnが3~15の混合物)125 gを得た。また、先に得たヘキサクロシクロトリホスファゼン及びオクタクロシクロテトラホスファゼンの混合物を、ヘキサンを用い3回再結晶することで、純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン155 gを得た。

【0233】

〔合成例2: (B-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2 Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロシクロトリホスファゼン58 g (0.5ユニットモル、NPCl₂を1ユニットとする)、テトラヒドロフラン(THF)100 mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのナトリウム塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール149.0 g (1.2モル)、ナトリウム25.3 g (1.1 g-atom)、THF600 mL)を攪拌しながら

、2時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。ナトリウム塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱があり、冷却しながら滴下反応を行った。残り2/3量の添加時には激しい発熱反応にならないが、反応温度を30℃以下になるように適宜冷却して反応を行った。

【0234】

滴下終了後、引き続き12時間室温下での攪拌反応を行った。次に反応完結のために溶媒還流下で6時間反応を行った。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて再溶解し、さらに水500mLを加えて分液ロート中にて有機層の分液を行った。有機層を5重量%水酸化ナトリウム水溶液500mLで3回洗浄し、さらに、(1+9)塩酸水溶液500mLで1回、5重量%炭酸水素ナトリウム水500mLで1回、水500mLで2回洗浄した。この時の水層のpHは7~8であった。

【0235】

有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して黄色固体状のヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン138.4g(収率95%)を得た。残存塩素量は0.02%で、融点は104℃(文献値103~104℃)であった。

【0236】

上記の方法で得たヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン130.6g(0.45ユニットモル)とピリジン塩酸塩1040g(9モル)を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。室温冷却後、水300mLを加えて反応生成物及び過剰のピリジン塩酸塩を溶解し、20重量%水酸化ナトリウム水溶液でpH6~7に反応溶液を調製した。

【0237】

次に酢酸エチル500mLを用いて抽出を4回行った後に、抽出液を合わせて、飽和硫酸ナトリウム水500mLで4回洗浄し、有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減圧下にて酢酸エチルを留去した。次に濃縮物をメタノール200mLに溶解し水1.5L中に投入し、結晶を析出させる工程を

3回繰り返して行い、得られた結晶を減圧乾燥し、淡黄色結晶 94.8 g (収率 80%) を得た。

【0238】

生成物の残存塩素量は 0.01% 以下であり、分析化学便覧 (日本分析化学会編)、有機編、第 316 頁に記載されている無水酢酸及びピリジンによるアセチル化法により、水酸基 (OH, %) を定量したところ、12.9% であった (理論値 12.9%、組成式 $N_3P_3(OC_6H_4OH)_6$ 、水酸基当量 131.8)。また、 1H -および ^{31}P -NMR 分析を行い、合成ができていることを確認した。

【0239】

〔合成例 3: (B-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

合成例 1 にて合成した環状および鎖状のクロロホスファゼン 58 g (0.5 ユニットモル) を使用した他は合成例 2 と同様の方法により 4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は 135.7 g (収率 93%) で、残存塩素量は 0.04% で、黄色高粘稠体であった。

【0240】

上記により得た 4-メトキシフェノキシ誘導体 131.1 g (0.45 ユニットモル) を使用した他は合成例 2 と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量 98.6 g (収率 75%) であった。生成物の残存塩素量は 0.01% 以下であり、 1H -及び ^{31}P -NMR 分析を行い、合成ができていることを確認した。水酸基含量は 12.7% (水酸基当量 133.9) であった。

【0241】

〔合成例 4: (B-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた 2 L の 4 ツ口フラスコに純度 99.9% のヘキサクロシクロトリホスファゼン 58 g (0.5 ユニットモル、NPCl₂を 1 ユニットとする)、THF 100 mL を仕込んで溶液を得た。次に、別に調製した 4-メトキシフェノールの Na 塩の THF 溶液 (4-メトキシフェノール 68.3 g (0.55 モル)、ナトリウム 11.1 g (0.44

g-atom)、THF 200 mL) を攪拌しながら、1 時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンの THF 溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が 30℃ を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き 6 時間 60℃ で攪拌反応を行った。この反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は 15.78% であり、推定構造は、 $N_3P_3Cl_{3.36}(OC_6H_4OCH_3)_{2.63}$ であった。

【0242】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートの THF 溶液 (フェノール 61.2 g (0.65 モル)、ナトリウム 13.8 g (0.6 g-atom)、THF 200 mL) を、反応温度が 30℃ 以下になるように冷却制御し 1 時間かけて滴下した。次いで室温下で 5 時間、還流温度で 3 時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒の THF を減圧下に留去し、次にトルエン 500 mL を加えて生成物を再溶解し、さらに水 300 mL を加えて水洗分液した。有機層を 5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び 2 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々 1 回行った後に、(1+9) 塩酸水溶液で 1 回洗浄、5 重量% 炭酸水素ナトリウム水で 1 回洗浄し、さらに水で 2 回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物 122.6 g (収率 95%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であった。

【0243】

上記の方法で得た 4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン 116.2 g (0.45 ユニットモル) とピリジン塩酸塩 583.6 g (5.05 モル) を、2 L の 4 ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃ で 1 時間反応を行った。その後の操作は合成例 2 と同様にを行い、黄色固体 90.5 g (収率 81.8%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含有量は 6.1% であった (理論値 6.1%、組成式 $N_3P_3(OPh)_{3.36}(OC_6H_4OH)_{2.63}$ 、水酸基当量 279)。

【0244】

〔合成例 5 : (B-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた 2 L の 4 ツ口フラスコに純度 99.9% のヘキサクロシクロトリホスファゼン 58 g (0.5 ユニットモル、NPCl₂ を 1 ユニットとする)、THF 100 mL を仕込んで溶液を得た。次に別に調製した 4-メトキシフェノールの Na 塩の THF 溶液 (4-メトキシフェノール 37.2 g (0.3 モル)、ナトリウム 6.0 g (0.26 g-atom)、THF 200 mL) を攪拌しながら、1 時間かけて上記ヘキサクロシクロトリホスファゼンの THF 溶液に滴下した。反応は激しい発熱であるので、反応温度が 30℃ を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き 6 時間 60℃ で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は 35.58% であり、推定構造は、N₃P₃C_{14.45}(OC₆H₄OC₆H₃)_{1.55} であった。

【0245】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートの THF 溶液 (フェノール 79.1 g (0.85 モル)、ナトリウム 18.4 g (0.8 g-atom)、THF 200 mL) を、反応温度が 30℃ 以下になるように冷却制御し 1 時間かけて滴下した。次いで室温下で 5 時間、還流温度で 3 時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒の THF を減圧下に留去し、次にトルエン 500 mL を加えて生成物を再溶解し、更に水 300 mL を加えて水洗分液した。有機層を 5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び 2 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々 1 回行った後に、(1+9) 塩酸水溶液で 1 回洗浄、5 重量% 炭酸水素ナトリウム水で 1 回洗浄し、さらに水で 2 回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物 110.0 g (収率 90%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であった。

【0246】

上記の方法で得た 4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン 98.7 g (0.40 ユニットモル) とピリジン塩酸塩 583.6 g (5.05 モル) を、2 L の 4 ツ口フラスコに仕込み、徐々に升温し、205~210℃ で 1 時間反応を行った。その後の操作は合成例 2 と同様に行

い、黄色固体 75.0 g (収率 78.3%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含有量は 4.0% であった (理論値 4.0%、組成式 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OPh})_{4.45}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.55}$ 、水酸基当量 430)。

【0247】

〔合成例 6: (B-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた 2 L の 4 ツ口フラスコに純度 99.9% のヘキサクロロシクロトリホスファゼン 58 g (0.5 ユニットモル、 NPCl_2 を 1 ユニットとする)、THF 100 mL を仕込んで溶液を得た。次に別に調製したフェノール類の Na 塩の THF 溶液 (4-メトキシフェノール 37.2 g (0.3 モル)、レゾルシノール 11.0 g (0.10 モル)、ナトリウム 12.6 g (0.55 g-atom)、THF 400 mL) を攪拌しながら、1 時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンの THF 溶液に滴下した。反応は発熱であるので、反応温度が 30℃ を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き 6 時間 60℃ で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は 21.17% であり、推定構造は、($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{3.15}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_{1.78}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_{0.50}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{0.07}$) である。

【0248】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートの THF 溶液 (フェノール 79.1 g (0.85 モル)、ナトリウム 18.4 g (0.8 モル)、THF 200 mL) を、反応温度が 30℃ 以下になるように冷却制御し 1 時間かけて滴下した。次いで室温下で 5 時間、還流温度で 3 時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒の THF を減圧下に留去し、次にトルエン 500 mL を加えて生成物を再溶解し、更に水 300 mL を加えて水洗分液した。有機層を 5 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び 2 重量% 水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々 1 回行った後に、(1+9) 塩酸水溶液で 1 回洗浄、5 重量% 炭酸水素ナトリウム水で 1 回洗浄し、さらに水で 2 回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。

【0249】

上記の方法で得た 4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼンとピリジン塩酸塩 583.6 g (5.05 モル) を、2 L の 4 ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で 1 時間反応を行った。その後の操作は合成例 2 と同様に行い、黄色固体 104.9 g (収率 92%) を得た。残存塩素量は 0.01% 以下であり、水酸基含有量は 4.6% であった (理論値 4.5%、組成 (N₃P₃(OC₆H₅)_{3.15}(OC₆H₄OH)_{1.85}(OC₆H₄O)_{0.50})、水酸基当量 370、なお、上記組成におけるフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合は、架橋前のフェノキシホスファゼン化合物の構造を、例えば [(OC₆H₅)_{4.15}+(OC₆H₄OH)_{1.85}] とした場合には、
$$\frac{[(OC_6H_5)_{3.15}+(OC_6H_4OH)_{1.85}] \times 100}{[(OC_6H_5)_{4.15}+(OC_6H_4OH)_{1.85}]} = (5 \times 100) / 6 = 83.3\%$$
 となる)。

【0250】

[合成例 7: (A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例]

攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物 (ESDA) 17.3 g (0.030 mol)、DMF 30 g を入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製の [ビス (4-アミノ-3-カルボキシ) フェニル] メタン (MBAA) 5.15 g (0.018 mol) をジメチルホルムアミド (DMF) 9 g に溶解して加え、1 時間激しく攪拌する。溶液が均一になった後に、さらに、シリコンジアミン KF-8010 (商品名、信越シリコーン製) 7.47 g (0.009 mol) を加え、1 時間程度攪拌する。最後に、和歌山精化製のジアミン (商品名 BAPS-M、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン) 1.29 g (0.003 mol) を加えて、1 時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥し、26.40 g のカルボキシル基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得た。この可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は 835、重量平均分子量は 37000 であった。

【0251】

〔合成例 8：二重結合ポリイミド樹脂の合成〕

合成例 7 で合成した可溶性ポリイミド樹脂 20.0 g (0.020 mol) を DMF 40 g に溶解し、メタクリル酸グリシジル 1.71 g (0.120 mol) と、トリエチルアミン 0.1 g (0.001 mol) と、重合禁止剤としての N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0.02 g とを加え、80℃で 5 時間攪拌を行った。この溶液をメタノール 500 mL に投入し、析出した樹脂分をミキサーで粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、不飽和二重結合（メタクリロイル基）を有する二重結合ポリイミド樹脂 113.4 g を得た。この二重結合ポリイミド樹脂の酸当量は 1811、重量平均分子量は 38000 であった。

【0252】

〔合成例 9：(A-1) 可溶性ポリイミド樹脂の合成〕

攪拌機を設置した 500 mL のセパラブルフラスコに群栄化学製のジアミン D AM-1 (商品名) を 69.7 g (0.27 mol)、DMF 100 g を入れ、D AM-1 の DMF 溶液を調製した。次に上記 DMF 溶液に、シリコンジアミン K F-8010 (商品名、信越シリコン製) 24.9 g (0.03 mol) を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、さらに、ESDA 173 g (0.30 mol) を DMF 300 g に溶解させた溶液を加えて約 1 時間激しく攪拌した。このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで 200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥させ、水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂 241.0 g を得た。この可溶性ポリイミド樹脂の酸当量は 475、重量平均分子量は 26000 であった。

【0253】

〔合成例 10：二重結合ポリイミド樹脂の合成〕

合成例 9 で合成した可溶性ポリイミド樹脂 100 g を、DMF 200 g に溶解させ、メタクリル酸グリシジル 15.1 g (0.11 mol) と、トリエチルアミン 1.0 g (0.01 mol) と、重合禁止剤としての N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 0.1 g とを加え、80℃で 5 時間攪拌を行った。この溶液をメタノール 1000 mL に投入し、析出した樹脂分をミキサーで

粉碎後、メタノールで洗浄、乾燥して、不飽和二重結合（メタクリロイル基）を有する二重結合ポリイミド樹脂 113.4 g を得た。この二重結合ポリイミド樹脂の酸当量は 1132、重量平均分子量は 30000 であった。

【0254】

〔実施例 1〕

合成例 7 で合成した可溶性ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (S c) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0255】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例 7 で合成した可溶性ポリイミド樹脂（固形分で換算） 40 重量部

(B) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例 2 で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物 . . 25 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A EO 変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \div 4$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックス M-211B） 5 重量部

・ビスフェノール A EO 変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \div 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名 NK エステル A-BPE-30） 20 重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア 819） 1 重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパネポキシレジン（株）製、商品名

エピコート 828) 10 重量部

硬化剤として、

・ 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン (DDM) 1 重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均 3.5 秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性：100×100 μ m 角の穴、200×200 μ m 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 320℃であり合格。

【0256】

〔実施例 2〕

合成例 8 で合成した二重結合ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0257】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド樹脂

・ 合成例 8 で合成した二重結合ポリイミド樹脂 (固形分で換算)
. 50 重量部

(B) フェノキシホスファゼン化合物

・ 合成例 3 で合成した環状および鎖状フェノキシホスファゼン化合物
. 25 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位;
 $m+n \div 10$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル
A-BPE-10) 10 重量部

・ ビスフェノール A EO 変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位;
 $m+n \div 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル

A-BPE-30) 15 重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド。(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名イルガキュア819) 1 重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均 3.0 秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性：100×100 μm 角の穴、200×200 μm 角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 330℃であり合格。

【0258】

〔実施例 3〕

合成例 8 で合成した二重結合ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0259】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド樹脂

・合成例 8 で合成した二重結合ポリイミド樹脂(固形分で換算) 50 重量部

(B) フェノキシホスファゼン化合物

・合成例 4 で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物 . . 20 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノール A EO 変性(エチレンオキシド変性部位の繰り返し単位; $m+n \div 4$) ジアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックス M-211 B) 5 重量部

・ビスフェノール A EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位；
 $m+n \div 30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名 NK エステル
 A-BPE-30）・・・・・・・・・・ 15 重量部

・エポキシアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名 NK オリゴ EA-1
 010）・・・・・・・・・・ 10 重量部

（D）その他の成分

光反応開始剤として、

・ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（
 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名 イルガキュア 819）・・
 ・・・・・・・・・・ 1 重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均 3.0 秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性：100×100 μ m 角の穴、200×200 μ m 角の穴がともに現像で
 きており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30 秒ディップ可能温度はそれぞれ 330℃であり
 合格。

【0260】

〔実施例 4〕

合成例 9 で合成した可溶性ポリイミド樹脂 15 g をジオキソラン 35 g に溶解
 させ、固形分重量%（Sc）= 30% の有機溶媒溶液を作製した。

【0261】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステ
 ージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

（A）可溶性ポリイミド樹脂

・合成例 9 で合成した可溶性ポリイミド樹脂（固形分で換算）・・・・・・・・
 ・・・・・・・・・・ 40 重量部

（B）フェノキシホスファゼン化合物

・合成例 5 で合成した環状フェノキシホスファゼン化合物・・ 25 重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

・ビスフェノールA EO変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位;
 $m+n \div 10$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名NKエステル
A-BPE-10) 10重量部

・ビスフェノールA EO変性 (エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位;
 $m+n \div 30$) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名NKエステル
A-BPE-30) 15重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

ビス (2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6'-ジフルオロ
-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル) チタニウム (チバ・スペシャル
ティ・ケミカルズ (株) 製、商品名イルガキュア784) . . . 1重量部

エポキシ樹脂として、

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、商品名
エピコート828) 10重量部

硬化剤として、

・4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM) 1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均4.0秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性：100×100 μ m角の穴、200×200 μ m角の穴がともに現像で
きており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ310℃であり
合格。

【0262】

〔実施例5〕

合成例10で合成した二重結合ポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに
溶解させ、固形分重量% (Sc) = 30%の有機溶媒溶液を作製した。

【0263】

以下に示す成分を混合して感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液を調製し、Bステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(A) 可溶性ポリイミド樹脂

- ・合成例10で合成した二重結合ポリイミド樹脂（固形分で換算）・・・・・・ 50重量部

(B) フェノキシホスファゼン化合物

- ・合成例6で合成した架橋フェノキシホスファゼン化合物・・ 25重量部

(C) (メタ) アクリル系化合物

- ・ビスフェノールA EO変性（エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位； $m+n \div 10$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製、商品名NKエステルA-BPE-10）・・・・・・ 10重量部
- ・ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート（ダイセルUCB（株）製、商品名Ebecryl 3700）・・・・・・ 15重量部

(D) その他の成分

光反応開始剤として、

ビス（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2，6'-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル）チタニウム（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名イルガキュア784）・・・ 1重量部

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性：100×100μm角の穴、200×200μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性：常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ320℃であり合格。

【0264】

〔比較例1〕

上記（A）成分である可溶性ポリイミド樹脂の代わりに使用するポリマーの中で、感光性樹脂組成物中、含有重量の最も大きいポリマー成分をベースポリマー

と称する。

【0265】

(ベースポリマーの合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコにESDA173g(0.30mol)、DMF300gを入れ、ESDAのDMFワニスを調製した。次に上記DMFワニスに、BAPS-M86.5g(0.20mol)をDMF100gに溶解した溶液を添加し、激しく攪拌した。溶液が均一になった後、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコン製)83.5g(0.10mol)を加え1時間激しく攪拌した。

【0266】

このようにして得たポリアミド酸溶液をフッ素系樹脂でコートしたバットにとり真空オーブンで200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、315gのポリイミド樹脂を得た。

【0267】

このポリイミド樹脂は、イミド樹脂中にカルボキシル基および／または水酸基を有さず、感光性基も導入されていない。

【0268】

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

上記で合成したポリイミド樹脂15gをジオキソラン35gに溶解させ、固形分重量%(Sc)=30%のワニスを作製した。

【0269】

実施例1の(A)成分の代わりに、本比較例1で合成したポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いること以外は、全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0270】

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験：炎は平均3.0秒で消火し、合格。

ブリード：無し。

現像性: $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴がともに現像できておらず不合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ 320°C であり合格。

【0271】

このように、カルボキシル基および／または水酸基を有さないポリイミド樹脂をベースポリマーとして用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの難燃性や耐熱性は良好であったが、現像性が悪かった。

【0272】

〔比較例2〕

(ベースポリマーの合成)

原料として、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、およびメタクリル酸のモノマーを用いた。これらのモノマー成分を、公知の方法を用いて共重合し、カルボキシル基含有共重合体を得た。各モノマー成分の重合比は、メチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸＝60／10／10／20（重量基準）とした。

【0273】

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例2の(A)成分の代わりに、本比較例2で合成したアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いること以外は、実施例2と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0274】

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。

難燃性試験: 炎は10秒以内に消火せず、クランプの位置まで大きな炎を上げて燃え。不合格であった。

ブリード: 無し。

現像性: $100 \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴、 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角の穴がともに現像で

きており合格。

耐熱性: 30秒ディップ可能温度は常態で280℃、吸湿で240℃であり、不合格。

【0275】

このように、芳香環を有さない構造のモノマーから合成されるアクリル系共重合体をベースポリマーとして用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの現像性は良好であるが、耐熱性が劣り、またホスファゼン化合物を用いても難燃性に劣る結果となった。

【0276】

〔比較例3〕

(感光性ドライフィルムレジストの作製)

実施例2の(B)成分の代わりに、プロポキシ化シクロホスファゼン(大塚化学製、商品名SPR-100)を用いること以外は、実施例2と全く同様の条件で感光性ドライフィルムレジストを作製した。

【0277】

(物性の評価結果)

得られた感光性ドライフィルムレジストの物性の評価は、次のようになった。
難燃性試験: 炎は10秒以内に消火せず、不合格。

ブリード: 有り。

現像性: 100×100μm角の穴、200×200μm角の穴がともに現像できており合格。

耐熱性: 常態、吸湿ともに、30秒ディップ可能温度はそれぞれ290℃であり不合格。

【0278】

このように、フェノール性水酸基を有さないホスファゼン化合物を用いると、得られた感光性ドライフィルムレジストの難燃性が不十分であり、反応性基を有していないため、ブリードしてしまい、また、耐熱性も低下してしまう結果となった。

【0279】

【発明の効果】

このように本発明に係る感光性樹脂組成物は、耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができる。そのため、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができる。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を樹脂フィルムとした場合、パターン回路用レジストフィルム、感光性カバーレイフィルム、または感光性ドライフィルムレジスト等として好適に用いることができる。

【0280】

したがって、本発明は、感光性樹脂組成物を製造する各種樹脂産業や化学産業だけでなく、樹脂製剤や積層体等を製造する樹脂加工産業や、さらには回路基板等を製造する電子部品産業ひいては電子機器産業にも利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン系難燃剤を用いることなく、水系現像が可能で、良好なパターン形状が得られ、耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができる感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明に係る感光性樹脂組成物は、少なくとも、カルボキシル基および／または水酸基を有し、有機溶媒に可溶性を示す（A-1）可溶性ポリイミド樹脂を含むとともに、フェノール性水酸基を有する（B-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該（B-1）フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる（B-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物を含んでおり、さらに、（C）（メタ）アクリル系化合物を含んでいる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 0 4 0 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社